

Contribution à l'étude de la répartition du dioxyde d'azote à l'interface air-eau

THÈSE

présentée à la faculté des sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par
François CUPELIN
de
Genève

These No 1796

UNIVERSITÉ DE GENÈVE

Département de chimie
minérale et analytique

FACULTÉ DES SCIENCES

Professeur W. Haerdi

Contribution à l'étude de la répartition du dioxyde d'azote à l'interface air-eau

THÈSE

présentée à la faculté des sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique

par

François CUPÉLIN

de

Genève

These No 1796

GENÈVE

Imprimerie de la Section de Physique

1977

La faculté des sciences, sur le préavis de Messieurs W. HAERDI, professeur ordinaire et directeur de thèse, M. MARCANTONATOS, professeur assistant (Dpt de chimie minérale et analytique) et J.-Cl. LANDRY, chargé de cours (Institut d'Hygiène - Genève) autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 22 décembre 1976

Le Doyen :

Jean MULLER

Thèse No 1796



ISBN 3 260 04364 0

Les recherches faisant l'objet de la présente thèse ont été effectuées au cours des années 1972 - 1975 sous la direction du professeur W. HAERDI dans les laboratoires de l'Institut d'Hygiène (service de toxicologie industrielle, d'analyse de l'air et de protection contre le bruit).

Qu'il me soit permis d'exprimer ici toute ma gratitude au professeur W. HAERDI pour les encouragements et les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.

Je remercie également le professeur M. MARCANTONATOS et le docteur J.-Cl. LANDRY, pour leurs précieux conseils quant à la correction et à la présentation de la thèse.

Le professeur D. MONNIER, ancien directeur du département, qui m'a accueilli dans son département au début de ce travail.

Le conseiller d'état W. DONZE, qui m'a autorisé à effectuer ce travail dans le cadre de mon activité à l'Institut d'Hygiène.

	préambule	
1.	Introduction	1
2.	les oxydes d'azote dans la troposphère	2
2.1.	introduction	
2.2.	le cycle des oxydes d'azote ($\text{NO} + \text{NO}_2$)	4
2.3.	sources des oxydes d'azote ($\text{NO} + \text{NO}_2$)	
2.4.	interaction dans l'atmosphère	7
3.	aspect théorique de la vitesse de déposition	10
3.1.	absorption gaz-liquide	
3.1.1.	transfert entre phase	
3.1.2.	expression de la vitesse d'échange	12
3.1.3.	méthode de mesure de la vitesse d'échange	15
3.2.	absorption du dioxyde d'azote par l'eau	16
3.3.	hypothèses retenues pour notre étude	18
3.4.	dosage en phase liquide	21
3.5.	dosage en phase gazeuse	

Partie pratique

1.	dosage en phase liquide	25
1.1.	dosage des nitrites	
1.2.	dosage des nitrates	
1.2.1.	échantillonnages successifs	26
1.2.2.	réduction sur colonne	36
2.	dosage en phase gazeuse	
2.1.	appareil utilisé	37
3.	préparation du mélange de gaz ($\text{NO}_2 + \text{N}_2$)	38
3.1.	choix de la méthode	
3.2.	principe de la méthode	
3.3.	dispositif expérimental	39
4.	étude de la déposition du dioxyde d'azote	42
4.1.	introduction	

	<u>page</u>
4.2. modèle de la cellule agitée	
4.3. réaction du NO_2 dans la phase gazeuse	43
4.4. mesure expérimentale du flux par rapport aux ions H_3O^+	44
4.4.1. conditions expérimentales	
4.4.2. résultats	45
4.4.3. calcul du flux	47
4.4.4. calcul de la vitesse de déposition	
4.5. vérification de l'hypothèse du flux	48
4.6. mesure du flux par rapport aux ions nitrites et nitrates	50
4.6.1. conditions expérimentales	
4.6.2. calcul du flux	
4.6.3. calcul de la vitesse de déposition	52
4.7. mesure du flux en NO_2 par rapport à la phase gazeuse	53
4.7.1. description de l'expérience	
4.7.2. méthode de calcul	
4.7.3. résultats	54
4.8. influence du pH sur la vitesse de déposition	56
4.8.1. conditions expérimentales	
4.8.2. résultats	
4.8.3. discussion	57
4.9. influence de la résistance de la phase gazeuse	
4.9.1. conditions expérimentales	58
4.9.2. résultats	
4.10. influence de la composition de la phase aqueuse	59
4.10.1 introduction	
4.10.2 conditions expérimentales	
4.10.3 résultats et discussion	60
5. vérification de la validité de quelques données du modèle	61
5.1. introduction	
5.2. description des moyens utilisés	

5.3.	réaction du dioxyde d'azote avec la vapeur d'eau atmosphérique	62
5.4.	influence de la pluie sur la concentration en dioxyde d'azote dans l'atmosphère	65
6.	conclusion	70
	références	73

PREAMBULE

Il est utile d'exposer brièvement les motifs qui ont conduit à la structure que nous avons choisie.

Le processus d'absorption des gaz à la surface des eaux naturelles qui s'exprime quantitativement par la notion du flux entre dans le cadre général des réactions d'élimination (réaction irréversible) ou d'échange (réaction réversible) des composés de l'atmosphère. Celles-ci représentent une étape du cycle de presque tous les composés gazeux de l'atmosphère.

Il s'avérerait nécessaire dans un premier temps d'effectuer une recherche bibliographique afin d'évaluer l'utilité de notre étude, de préciser les termes du cycle du dioxyde d'azote dans l'atmosphère et de savoir de quelle manière on avait déjà abordé ce problème. Il nous a paru intéressant de rappeler les notions de physico-chimie qui permettent de traiter de manière théorique le problème du transfert de matière à une interface.

Les résultats de ces recherches bibliographiques font l'objet de la première partie de notre travail, sous le titre "aspects théoriques". Dans la seconde partie sont exposés les résultats pratiques qui concernent la mise au point des méthodes analytiques nécessaires à la mesure de l'absorption du dioxyde d'azote et les expériences effectuées au moyen d'un modèle afin de déterminer le flux du dioxyde d'azote.

Enfin dans un dernier chapitre nous avons testé quelques données de notre modèle par rapport au milieu naturel en utilisant les mesures en continu effectuées par le Service de toxicologie industrielle d'analyse de l'air et de protection contre le bruit.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

1. Introduction

Pendant son évolution l'homme a toujours trouvé un environnement capable de résister aux perturbations qu'il lui imposait. Il est néanmoins aisé d'imaginer le terme de notre destinée si l'altération de la biosphère que nous provoquons devait persister trop longtemps. L'enveloppe gazeuse de notre planète est particulièrement exposée aux effets de l'activité anthropogénique. La compréhension de ces phénomènes est cependant subordonnée à la connaissance des cycles naturels de ses constituants. C'est pourquoi nous nous proposons d'étudier un aspect peu connu du cycle d'un polluant majeur de l'atmosphère : le dioxyde d'azote (NO_2). Nous essayerons de mesurer l'absorption du dioxyde d'azote au niveau de l'interface air-eau, réaction qui est liée aux processus d'élimination de ce gaz.

L'approche scientifique de la chimie de l'atmosphère répond à une loi épistémologique qui relie la complexité d'un problème aux nombres de disciplines nécessaires pour le résoudre. En effet, la géochimie, l'océanographie, la biologie, la météorologie sont aussi indispensables que la chimie pour définir une conception globale de l'atmosphère.

L'atmosphère terrestre est un système pseudo-fermé dont la limite supérieure se situe à environ 200 km d'altitude (voir fig.1). La moitié de la masse totale de ses constituants est comprise dans une première couche d'une épaisseur approximative de 5 km. On peut définir plusieurs niveaux caractérisés par une variation brusque du gradient de température. La température décroît jusqu'à la tropopause située à une altitude de 16 km. La couche située au dessous de cette hauteur s'appelle troposphère. Au delà de la tropopause, dans la basse stratosphère, la température reste à peu près constante.

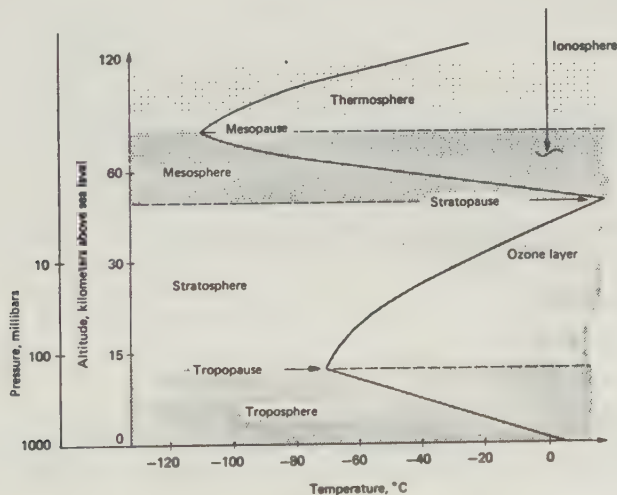


Fig.1 Représentation de l'atmosphère (d'après Spedding, (6))

La composition de l'atmosphère est le résultat d'un processus compliqué déterminé par l'activité biologique et microbiologique, par la décroissance radioactive, par les réactions chimiques dans l'atmosphère et à la surface de la terre, par l'apport de gaz dû à l'activité volcanique et humaine. Tous les gaz exceptés les gaz nobles ont un cycle naturel dont l'échelle de temps est définie par le temps de résidence exprimée au moyen du rapport de la masse du gaz par son flux à un interface d'échange. (voir tableau I)

$$Z = \frac{M}{F} \quad (1.1)$$

M masse du gaz g.cm^{-2}
 F flux du gaz $\text{g.cm}^{-2}.\text{sec}^{-1}$
 Z temps de résidence sec

Tableau I temps de résidence des gaz atmosphériques

gaz	temps de résidence
N_2	10^6 années
O_2	10^4 années
CO_2	15 années
H_2O	10 jours
NO, NO_2	quelques jours

d'après C. Junge (1)

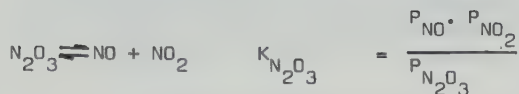
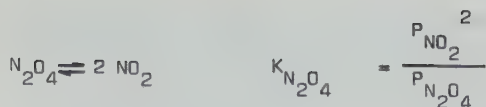
2. Les oxydes d'azote dans la troposphère

2.1 Introduction

Des différents oxydes d'azote connus, trois seulement sont à prendre en considération dans l'atmosphère :

- le protoxyde d'azote N_2O
- le monoxyde d'azote NO
- le dioxyde d'azote NO_2

Le sesquioxyde d'azote N_2O_3 et le tetroxyde d'azote N_2O_4 sont totalement dissociés aux conditions normales parce que les pressions partielles du monoxyde et du dioxyde d'azote sont extrêmement faibles.

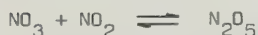


$$K_{\text{N}_2\text{O}_4} = 0,142 \text{ atm} \quad \text{à} \quad 25^\circ\text{C} \quad (2)$$

$$K_{\text{N}_2\text{O}_3} = 2,105 \text{ atm} \quad \text{à} \quad 25^\circ\text{C} \quad (2)$$

$$\text{pour } (\text{NO}) \text{ et } (\text{NO}_2) \quad 1 \text{ atm} = P_{\text{atm}}$$

Le pentaoxyde d'azote N_2O_5 et le trioxyde d'azote NO_3 ont un rôle d'intermédiaire et leur concentration dans l'atmosphère est négligeable. Leighton (2) a étudié l'ensemble des réactions affectant ces oxydes et il a pu calculer leur concentration en se référant à la cinétique des réactions suivantes :



si on pose:

$$(\text{O}_3) = 100 \text{ ppb} \quad (\text{NO}_2) = 100 \text{ ppb} \quad (\text{NO}) = 10 \text{ ppb}$$

$$\text{alors } (\text{N}_2\text{O}_5)_{\text{max}} = 0,22 \text{ ppb} \quad (\text{NO}_3)_{\text{max}} = 0,0075 \quad (\text{NO}_3)_{\text{min}} = 0,0018 \text{ ppb}$$

Nous ne parlerons pas du protoxyde d'azote parce qu'il n'est pas considéré comme polluant, rappelons qu'il est essentiellement d'origine naturelle, qu'il est produit par les sols et détruit dans la stratosphère.

2.2 Le cycle des oxydes d'azote ($\text{NO} + \text{NO}_2$)

Le schéma simplifié que nous choisissons (fig 2) est inspiré de l'étude de Robinson et Robbins (3), il résume les divers aspects de la chimie atmosphérique des oxydes d'azote. Le monoxyde d'azote qui résulte de l'action biologique est rapidement oxydé par l'ozone atmosphérique. Une grande partie du dioxyde d'azote est éliminée sous forme de nitrate, tandis que le reste suit la voie de la déposition gazeuse, terme qui englobe tous les processus de réaction du dioxyde gazeux à la surface terrestre.

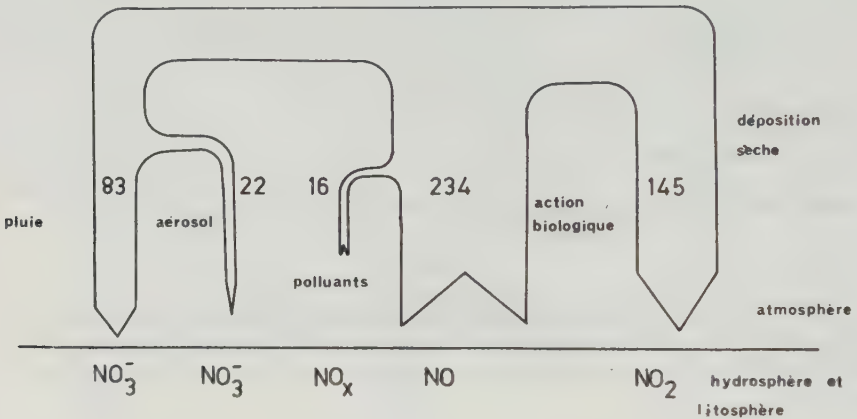
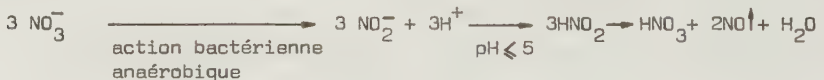


Fig.2 Le cycle des oxydes d'azote ($\text{NO} + \text{NO}_2$) unité 10^6 t azote/an

2.3 Sources des oxydes d'azote ($\text{NO} + \text{NO}_2$)

Selon Junge (4), la source principale des oxydes d'azote est due à l'action bactérienne dans la réduction des composés nitrés des sols acide sous conditions anaérobiques. Ce phénomène peut conduire à de graves accidents. On a enregistré des cas d'intoxications mortelles provoqués par le dioxyde d'azote chez des agriculteurs qui avaient omis de prendre les précautions nécessaires lors de la visite de silos contenant des céréales. (4)



Différentes suggestions ont été émises quant à la production naturelle des oxydes d'azote dans la troposphère : formation à la suite de décharges électriques, formation dans la haute atmosphère à la suite de la dissociation du protoxyde d'azote. On a montré que l'importance de ces phénomènes

est mineure et qu'ils ne permettent pas de justifier les concentrations naturelles en oxydes d'azote. (3)

La production dévolue à l'activité humaine est beaucoup mieux connue, elle a une action néfaste directe parce qu'elle est concentrée sur des espaces relativement réduits. Les oxydes d'azote sont formés principalement dans les processus de combustion selon la réaction :

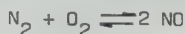


Tableau No II - Concentration à l'équilibre (ppm)

Température °F	air		gaz échappement 3,3% O ₂ , 76% N ₂	
	NO	NO ₂	NO	NO ₂
80	$3,4 \cdot 10^{-10}$	$2,1 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
980	2,3	0,71	0,77	0,11
2060	800	5,6	250	0,87
2912	6100	12	2000	1,8

d'après "Control techniques for nitrogen emissions from stationary sources" (5)

Comme le montre la table II la formation du monoxyde d'azote est favorisée à haute température. La cinétique de la réaction dépend de la concentration en oxygène atomique d'après le mécanisme (6):



$$\frac{d(\text{NO})}{dt} = 2 k_1 (\text{O})(\text{N}_2) \quad k_1 = 1 \cdot 10^{11} \cdot e^{\frac{-7,5 \cdot 10^4}{RT}} \quad 1 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1} \quad (6)$$

L'énergie d'activation de la formation du monoxyde d'azote est très élevée, $\Delta G^* = 129 \text{ kcal/mole}$ (7), ce qui explique la grande dépendance de la vitesse de réaction vis-à-vis de la température. Outre les paramètres ordinaires, l'équilibre final dépend de la vitesse de refroidissement et de la dilution du mélange des gaz de combustion.

Aux conditions ambiantes l'équilibre est en faveur du dioxyde d'azote, mais comme la vitesse de réaction diminue rapidement avec la concentration cet effet est négligeable comme le montre les tables III et IV.

Tableau III - Constante d'équilibre pour $\text{NO} + 0,5 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$

$$(K = P_{\text{NO}_2} / P_{\text{NO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} \text{ atm}^{-1/2})$$

Temp. °C	K (atm ^{-1/2})
25	1.38×10^6
100	1.35×10^4
300	2.09×10^1
500	0.93
700	0.16
1000	0.03 (extrapolé)

Tableau IV - Constante de vitesse pour $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$

$$(+d(\text{NO}_2)/dt = k_{1a}(\text{NO}_2)^2(\text{O}_2))$$

Temp. (°C)	Badenstein $k_{1a} (1^{\text{ste}} \text{ mole}^{-2} \text{ sec}^{-1})$	$k_{1a}(0)$ air à 1 atm, 25°C $1 \text{ mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ $\text{pphm}^{-1} \text{ hr}^{-1}$
0	17.9×10^3	168 24.7×10^{-5}
10	16.6×10^3	150 22.0×10^{-5}
20	15.2×10^3	133 19.5×10^{-5}
25	14.8×10^3	127 18.7×10^{-5}
30	14.1×10^3	119 17.5×10^{-5}
40	13.1×10^3	107 15.7×10^{-5}
90	9.0×10^3	63 9.3×10^{-5}
200	6.6×10^3	36 5.3×10^{-5}
390	5.1×10^3	20 2.9×10^{-5}

d'après Leighton (2)

Nous donnons dans la table V les estimations des émissions réunies par Robinson et Robbins (3) dans une étude exhaustive des composés azotés de l'atmosphère.

Tableau No V - Estimation des émissions annuelles d'oxydes d'azote ($\text{NO} + \text{NO}_2$)

Composé	source	émission millions tonnes/an
NO_2	combustion charbon	26,9
	essences	21,6
	fuel	1,5
	gaz naturel	2,1
	autres industries	0,8
NO	action microbiologique	501

Sur une base globale la quantité d'oxydes d'azote générée naturellement excède de beaucoup celle due à l'activité humaine. Cependant l'activité économique contraint l'homme à grouper ces émissions sur de faibles superficies, c'est pourquoi les concentrations en oxydes d'azote dans les régions urbaines sont supérieures aux concentrations naturelles.

Les mesures effectuées en divers lieux du globe permettent d'estimer leur répartition. Robinson et Robbins donnent les chiffres suivants :

terre entre 65° LN et 65° LS	NO_2	4 ppb	NO	2 ppb
terre polaire sud et nord	NO_2	0,5 ppb	NO	0,2 ppb
aire océanique				

En atmosphère urbaine les concentrations sont extrêmement variables, elles peuvent dépasser de deux ordres de grandeurs les valeurs naturelles avec une moyenne journalière de 50 ppb.

2.4 Interactions dans l'atmosphère

Réactions dans l'atmosphère

L'action solaire dans le domaine spectral compris entre 3000 et 4000 Å a une énergie suffisante pour produire une dissociation photolytique du dioxyde d'azote. L'oxygène libre réagit avec une molécule d'oxygène pour former de l'ozone qui oxyde à son tour le monoxyde d'azote résultant de la première étape. Ainsi dans les conditions normales le dioxyde

d'azote entre dans un cycle photochimique rapide qui n'a pas d'effet global apparent. Le cycle photochimique est perturbé par la présence d'hydrocarbures qui entrent en réaction compétitive avec l'oxygène atomique et le monoxyde d'azote, il en résulte la formation de composés organiques oxydés et d'ozone résiduel. Ce phénomène appelé smog oxydant a été mis en évidence depuis de nombreuses années à Los Angeles. (8)

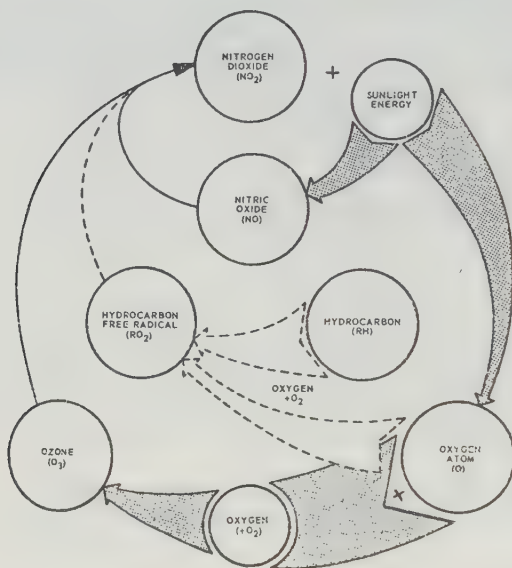


Fig. 3 Interaction des hydrocarbures dans le cycle photochimique du dioxyde d'azote d'après "Oxydants Pollutants" (8)

L'importance de la réaction du dioxyde d'azote avec la vapeur d'eau atmosphérique n'a pas reçu de réponse définitive. Robinson et Robbins ont suggéré que cette réaction était responsable de l'élimination du dioxyde d'azote. Leighton lui attribue une signification mineure parce que la cinétique de la formation de l'acide nitrique est lente, hypothèse confirmée par les travaux d'England (9). Dans tous les cas on a la certitude que l'acide nitrique formé est fixé sur l'aérosol atmosphérique, soit par l'ammoniac, soit sur des particules hygroscopiques.

Réactions d'élimination

On distingue deux types d'élimination par solubilisation selon la dimension des gouttes d'eau dans lesquelles se dissout le gaz. Un nuage est un aerosol de gouttelettes d'eau dont le diamètre est d'environ 20 μ . La solubilisation à ce niveau est certainement très importante, d'autant plus qu'il peut y séjourner assez longtemps. Malheureusement l'étude des aerosols est extrêmement difficile, leur comportement dépend de nombreux paramètres et pour l'instant on ne sait pas résoudre quantitativement le problème. Lorsque les gouttelettes d'un nuage dépassent un diamètre d'environ 0,1 mm le champ de gravité les fait tomber sur le sol; en traversant la troposphère elles se chargent de gaz soluble. Des études expérimentales (10) et théoriques (11) mettent en évidence l'absorption du dioxyde d'azote par la pluie.

L'élimination du dioxyde d'azote par absorption ou réaction chimique à la surface terrestre s'appelle aussi déposition sèche. Malgré leur importance, ces phénomènes n'ont donné lieu qu'à relativement peu d'études quantitatives. On a observé l'élimination du dioxyde d'azote sur un sol en laboratoire (12). Nous nous proposons d'étudier l'absorption du dioxyde d'azote au niveau de l'interface air-eau afin d'évaluer quantitativement l'importance de ce phénomène.

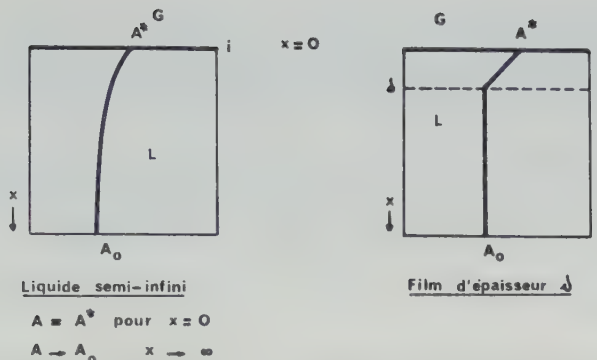


Fig. 4 Conditions aux limites

Dans le cas du liquide semi-infini la vitesse d'absorption est déterminée par le gradient à la surface,

$$R = -D_A \left(\frac{\partial a}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (3.2)$$

Pour le film d'épaisseur δ on considère l'état stationnaire. Le gradient de concentration entre $x=0$ et $x=\delta$ est constant.

$$R = D_A \frac{(A^* - A_0)}{\delta} \quad (3.3)$$

Les conditions aux limites proposées répondent à deux types de représentation mathématique d'usage courant dans l'étude du transfert de matière entre phases, où le régime d'écoulement peut être turbulent ou laminaire. Dans un système gaz-liquide le concept d'écoulement est remplacé par celui de l'homogénéisation des phases concomitantes à l'interface qui résulte de l'agitation de celles-ci et qui affectera le mode de transport de la matière.

Dans le cas du liquide agité, le gaz dissout est transporté par des mouvements convectifs et par la diffusion moléculaire. Pour étudier le comportement d'un tel système, on doit utiliser un modèle simple et admettre un état stationnaire. Celui-ci permet d'appliquer une méthode mathématique mais n'est en aucun cas l'image réelle du phénomène. Il permet de calculer le coefficient de transfert de masse K qui ne peut être prédit par la connaissance brute des caractéristiques du système.

Le modèle de Lewis et Withmann ou modèle du film laminaire admet une couche laminaire de part et d'autre de l'interface, tandis que les phases sont rendues homogènes par turbulence, l'échange est réglé par

la diffusion moléculaire (13).

La théorie de pénétration de Higbie et Dankwerts (14) rejette l'idée d'un film stable en faveur du remplacement aléatoire de la surface, la constante d'échange est alors fonction de la diffusion D.

Kishinevski suggéra que la vitesse d'échange dépend uniquement de l'intensité de la turbulence à l'interface. Elle est alors indépendante de la diffusion D (15). Enfin Dobbins a émis une théorie hybride, celle du remplacement continu du film laminaire à l'interface (16).

Type d'absorption

L'échange entre les composés gazeux de l'atmosphère et l'hydrosphère dépend de trois types de réactions fondamentales.

A solubilisation réversible dans l'eau (en accord avec la loi de Henry
exemple : CH_4 , O_2 , N_2O

B solubilisation avec hydratation et dissociation réversible
exemple : CO_2 , NH_3 , H_2S

C solubilisation et conversion irréversible
exemple : SO_2

Dans le cas A l'absorption est purement physique, le gaz dissout ne réagit pas chimiquement avec l'eau et la résolution de l'équation de diffusion est relativement simple. On peut récrire l'équation (3.3) pour les conditions aux limites du liquide agité

$$R = K_L (A^* - A_0) \quad K_L = \frac{D}{\delta} \quad (3.4)$$

R = vitesse d'absorption $\text{mole} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$
 K_L = coefficient de transfert de masse dans le film liquide $\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ ou
 vitesse d'échange.

Dans le cas B et C l'absorption est accompagnée par une réaction chimique du gaz dissout. Avant de résoudre l'équation différentielle de l'absorption, il faut connaître la cinétique de la réaction. L'effet sur la vitesse d'absorption est représenté par un facteur d'accroissement E de la constante d'échange K_L .

$$K_L (\text{réactif}) = K_L (\text{inerte}) \cdot E \quad (3.5)$$

3.1.2 Expression de la vitesse d'échange

L'étude théorique générale de l'absorption gaz-liquide est difficile

Le modèle que nous avons choisi dans le cadre de ce travail est celui de Lewis et Withman. La simplicité de conception de celui-ci et la possibilité de le relier à la théorie du film laminaire permet de l'appliquer facilement à l'objet de notre étude en introduisant les hypothèses suivantes:

- 1) le régime est stationnaire (le modèle est dynamique)
- 2) le système hétérogène atmosphère-hydrosphère est régi par une circulation turbulente des deux côtés de l'interface
- 3) il existe une couche limite des deux côtés de l'interface d'épaisseur uniforme ou l'écoulement est laminaire
- 4) le transfert a lieu à travers une surface plane illimitée
- 5) le volume de la couche limite est négligeable par rapport au volume de la phase adjacente

La fig. 5 donne la représentation schématique du modèle de Lewis et Withman.

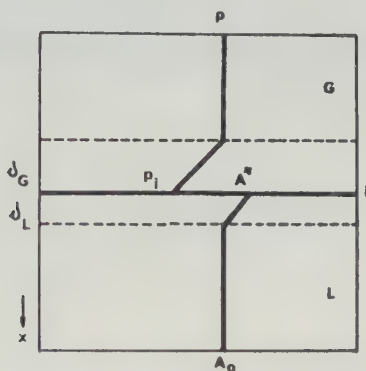


Fig.5 Modèle du film laminaire

Légende:

- A_0 * concentration du gaz dans la phase liquide
 A^* concentration du gaz à l'interface (à l'équilibre)
 p pression partielle du gaz dans la phase gazeuse
 p_i pression partielle du gaz à l'interface (à l'équilibre)
 δ_L épaisseur du film laminaire côté liquide
 δ_G épaisseur du film laminaire côté gazeux

Le nombre de mole transférée par unité de temps et de surface des deux côtés de l'interface peut s'écrire d'après (3.3) :

$$R = D_G \frac{dc}{dx} = k_G (p - p_i)$$

$$R = D_L \frac{dc}{dx} = k_L (A^* - A_o)$$

La continuité du transfert global impose l'égalité:

$$R = k_G (p - p_i) = k_L (A^* - A_o) \quad (3.6)$$

La loi de Henry s'exprime par

$$He = \frac{p_i}{A^*} \quad He : \text{constante de Henry}$$

On peut introduire un coefficient global de transfert que l'on considère soit du côté gaz K_G , soit du côté liquide K_L
Par analogie avec (3.6) on peut écrire:

$$K_G (p - He A_o) = k_G (p - p_i)$$

où $(p - He A_o)$ est le facteur de potentialité (I7)

$$\frac{I}{K_G} = \frac{I}{k_G} \frac{(p - He A_o)}{(p - p_i)}$$

En introduisant la condition de continuité de transfert global (3.6) on obtient :

$$\frac{I}{K_G} = \frac{I}{k_G} + \frac{He}{k_L} \quad (3.7)$$

De la même manière on obtient pour K_L

$$\frac{I}{K_L} = \frac{I}{k_L} + \frac{I}{k_{GHe}} \quad (3.8)$$

La signification de cette relation est interprétée comme la somme des résistances au passage du gaz à travers les deux couches limites.

$$S_t = S_G + S_L \quad S_t = \text{résistance totale sec. cm}^{-1}$$

où

$$S_G = \frac{1}{k_{G\text{He}}} \quad \text{et} \quad S_L = \frac{1}{k_L}$$

Pour un gaz fortement soluble (He petit) la résistance de la phase liquide est négligeable devant le terme $1/k_{G\text{He}}$ et la résistance est égale à celle de la phase gazeuse.

3.1.3 Méthodes de mesure de la vitesse d'échange

Différentes méthodes expérimentales ont été proposées pour mesurer la vitesse d'échange ou vitesse de déposition des gaz atmosphériques. Les polluants les plus communs comme le dioxyde de soufre, l'ammoniac et le dioxyde de carbone ont suscité de nombreux travaux.

Mesures "in situ"

Garland (18) et Sheperd (19) ont mesuré la vitesse de déposition du dioxyde de soufre sur un sol herbeux et à la surface de la mer selon la conception météorologique de la déposition gazeuse. Le flux de dioxyde de soufre F , arrivant au sol est proportionnel au gradient vertical de sa concentration dc/dz

$$F = K(Z) \frac{dc}{dz} \quad K(Z) : \text{coefficient de diffusivité}$$

La vitesse de déposition V s'écrit :

$$V = \frac{F}{C_{Z=1}} \quad \text{où } C_{Z=1} = \text{concentration pour } Z = 1 \text{ mètre}$$

Ils mesurent le gradient de concentration jusqu'à quatre mètres. Le coefficient de diffusivité est calculé par l'intermédiaire du gradient de la vitesse du vent et du gradient de température.

On peut mesurer le flux réel sur une surface aqueuse dans l'environnement en exposant une jauge de dépôt remplie d'eau. On dose par voie chimique, après un certain temps d'exposition, les espèces qui résultent de l'absorption. La mesure simultanée de la concentration atmosphérique permet de calculer la vitesse de déposition. Hutchinson (20) a réalisé ce travail pour l'ammoniac. La dispersion des valeurs obtenues par cette méthode démontre que l'efficacité des jauges de dépôts dépend de paramètres non contrôlés.

Modèles

Hoover et Berkshire (21) ont étudié l'absorption du dioxyde de carbone (marqué au carbone quatorze) au moyen d'un modèle dit "en tunnel". Un réservoir d'eau est exposé au passage d'air où la vitesse est contrôlée. Ils mesurent la vitesse d'échange en dosant le carbone 14 par voie radiochimique.

Pour leur étude de l'absorption du dioxyde de soufre Terraglio et Manganeli (22) ont exposé des récipients d'un volume de 20 ml contenant de l'eau dans une chambre d'un volume de 5 m³. Ils dosent par colorimétrie les espèces résultant de l'absorption.

Spedding et Brimblecombe (23) ont étudié le même polluant par l'intermédiaire d'un modèle classique de l'absorption gaz-liquide appelé "cuve agitée". Il se compose d'un récipient d'un volume de 100 ml dont la phase liquide représente la moitié du volume total. Le modèle est dynamique pour la phase gazeuse. L'absorption du dioxyde de soufre est suivie par le ³⁵SO₂ comme traceur.

3.2 Absorption du dioxyde d'azote par l'eau

La fabrication de l'acide nitrique à partir du dioxyde d'azote est depuis de nombreuses années le seul procédé industriel appliqué, procédé qui remplaça la préparation de cet acide par le déplacement du nitrate de sodium avec l'acide sulfurique.

L'intérêt porté à l'hydrolyse du dioxyde d'azote remonte par conséquent assez loin, on trouve des publications dès la fin du XIX siècle, les auteurs les plus cités sont Förster et Koch (24), Abel et Schmid (25). Ultérieurement de nombreux travaux ont permis de mettre en évidence les équilibres et la cinétique qui régissent l'action du dioxyde d'azote sur l'eau, sous certaines conditions.

Nous présentons les conclusions auxquelles aboutirent différents chercheurs quant au mécanisme de l'absorption du dioxyde d'azote. Ils ont utilisés différentes techniques expérimentales en accord avec la théorie du transfert décrite précédemment. Avant 1956 les résultats acquis semblent être en désaccord. Chambers et Scherwood (26) interprètent leurs résultats sur la base de la théorie du film laminaire aux deux côtés de l'interface et prouvent que c'est le film gazeux qui contrôle l'absorption. Pour Peter (27) la réaction déterminante de la vitesse d'absorption est la réaction entre le dimère N₂O₄ et l'eau dans la phase gazeuse limitant l'interface. A l'opposé Denbigh et Prince (28) prouvent que la vitesse d'absorption est contrôlée par la réaction du dimère dans la phase liquide, résultats corroborés par ceux de Wendel et Pigford (29).

Garberry dans sa publication de 1958 (30) fait état des connaissances acquises. Le résultat de nombreuses études cinétiques montre que le dimère N_2O_4 est la principale espèce dans le système $NO-NO_2-H_2O$. Cette thèse est confirmée par Kramer en 1960 (31).

Dekker (32) qui utilisa pour ses expériences une colonne à paroi mouillée (liquide stagnant) distingua deux mécanismes. La diffusion du tetroxyde d'azote est accompagnée d'une réaction rapide du pseudo-premier ordre avec l'eau. La résistance de la phase gazeuse est prédominante pour les fortes concentrations en NO_2 , si la concentration décroît la principale résistance est due à la phase liquide. Cette interprétation rallie les thèses exposées précédemment et est confirmée par Andrew (33) (voir figure 6).

Pour lui la vitesse d'absorption dépend de la concentration en NO_2 de la phase gazeuse, d'autre part pour les faibles concentrations la vitesse est augmentée par la présence de NO . Aux fortes concentrations, $(NO_2)_G > 5.10^{-3}$ mole. cm^{-3} , le mécanisme prédominant est la dissolution du dimère (f,h) suivie d'une rapide hydrolyse. Lorsque la concentration est faible $(NO_2)_G < 0.5.10^{-3}$ mole. cm^{-3} , le mécanisme prédominant dépend du rapport NO/NO_2 dans la phase gazeuse. Quand il est inférieur à 0,5 le mécanisme est conditionné par la solubilité limitée du NO_2 dans la phase liquide (e) et lorsque le rapport est supérieur à 0,5 le mécanisme prédominant est l'absorption de l'acide nitreux suivie de sa décomposition dans la phase liquide (d), comme le montre le mécanisme d'absorption de la figure 6.

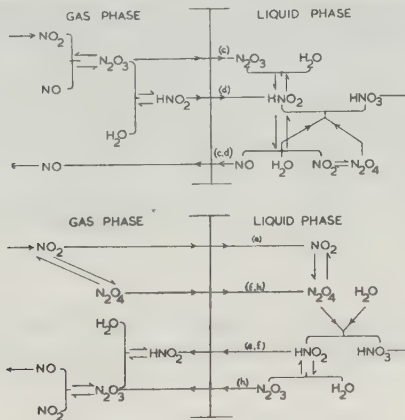


Fig.6 Mécanismes d'absorption d'après Andrew (28)

Dernièrement Detournay (34) a voulu apporter une réponse quant au lieu de la réaction principale entre le dioxyde d'azote et l'eau. Ses expériences montrent que la réaction existe en phase gazeuse mais que l'ordre de grandeur de la constante de vitesse est trois fois inférieure à celle de la réaction en phase liquide.

3.3 Hypothèses retenues pour notre étude

Nous sommes plus particulièrement intéressés à la réaction d'hydrolyse dans le système hétérogène où la phase gazeuse est constituée par le dioxyde d'azote à des concentrations traces et la phase liquide par de l'eau. A notre connaissance il n'existe pas d'étude entreprise dans ces conditions pour la simple raison que les méthodes d'analyses de traces dans ce domaine sont assez récentes.

Si l'on considère le cheminement du dioxyde d'azote à partir de la phase gazeuse jusqu'à son hydrolyse dans la phase aqueuse, on a les étapes suivantes :

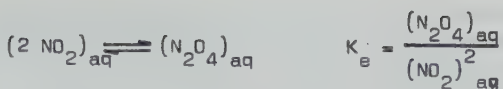
L'équilibre du dioxyde d'azote avec son dimère est complètement déplacé en faveur du monomère (voir § 2.1). La réaction en phase gazeuse du dioxyde d'azote avec la vapeur d'eau peut être négligée parce qu'elle est très lente. Le dioxyde d'azote va diffuser à travers la couche laminaire au dessus de l'interface, transport caractérisé par la vitesse d'échange K_G (voir § 3.1.2). Les travaux de Schooley (35) ont permis de calculer la constante d'échange de l'eau qui n'est évidemment limitée que par la diffusion dans la phase gazeuse, il donne une valeur de 3000 cm.h^{-1} . Robinson a pris une valeur du même ordre de grandeur (3600 cm.h^{-1}) dans son étude du cycle des oxydes d'azote, valeur basée sur des essais d'absorption par les végétaux. Arrivé à l'interface, le dioxyde d'azote va se dissoudre dans l'eau, les concentrations à l'équilibre sont données par la loi de Henry.

$$(\text{NO}_2)_G \rightleftharpoons (\text{NO}_2)_L \quad \frac{(\text{NO}_2)_G}{(\text{NO}_2)_L} = H_e \quad \text{pour une température constante}$$

Les valeurs de la constante de Henry que nous avons trouvées dans la littérature dérivent de calculs théoriques sur l'absorption

$$\text{kramer (31)} \quad H_e = 24,4 \text{ atm.l.mole}^{-1} \quad (\text{à } 25^\circ \text{C})$$

Selon Treinin (36) et Ottolenghi (37) l'équilibre dans la phase aqueuse entre le dioxyde et son dimère semble favoriser un peu plus ce dernier, toutefois sa concentration est encore négligeable par rapport au monomère



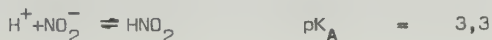
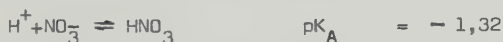
$$\text{Treinin (36)} \quad K_e(\text{aqueux}) = 7,69 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$$

$$\text{Ottolenghi (37)} \quad K_e(\text{aqueux}) = 1,71 \cdot 10^4 - 10^5 \text{ M}^{-1}$$

Le coefficient de transfert K_L qui caractérise la diffusion à travers la couche laminaire liquide n'est pas connu. Par contre l'hydrolyse du dioxyde d'azote a donné lieu à de nombreux travaux. Les produits primaires de la réaction avec l'eau sont l'acide nitrique et nitreux.

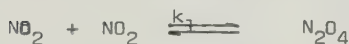


On peut admettre que les acides formés sont complètement dissociés ($\text{pH} > 5$ pour HNO_2).



L'acide nitreux ^{est} en équilibre avec son anhydride mais en solution diluée l'équilibre est en faveur de la forme acide.

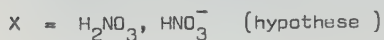
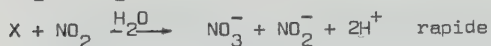
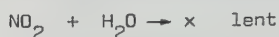
Des expériences récentes ont permis d'étudier l'hydrolyse du NO_2 sans s'occuper des problèmes d'absorption gaz-liquide. La technique de pulse radiolyse utilisée par Ottolenghi (37) a montré que les électrons générés par radiolyse réagissent avec les ions nitrates en solution aqueuse. Il est plausible d'identifier le produit de réaction comme le dioxyde d'azote. D'autre part le mécanisme d'hydrolyse semble être le suivant.



$$k_1 > k_2 \quad k_1 = 3,8 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$k_2 = 7,6 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$$

Treinin (36) a investigué l'hydrolyse du dioxyde d'azote en solution aqueuse par flash photolyse et il contredit l'hypothèse selon laquelle le dimère est le principal intermédiaire. Son hypothèse est fondée sur le fait que la vitesse de décroissance est du premier ordre selon ses observations ($k = 300 \text{ sec}^{-1}$) alors que le mécanisme impliquant le dimère N_2O_4 doit admettre une cinétique du second ordre. D'autre part la cinétique n'est pas affectée par la valeur du pH ($5,0 < \text{pH} < 11,0$). Le mécanisme proposé est le suivant :



3.4. Dosage en phase liquide

La détermination de la vitesse de déposition du NO_2 dans l'eau est assujettie à la mesure des composés azotés totaux qui sont absorbés par la phase liquide. L'utilisation de la voie radiochimique, qui permettrait d'obtenir directement ce paramètre est exclue parce que d'une part les principaux isotopes radioactifs de l'azote ont une période trop courte et d'autre part les réactions d'échanges isotopiques interdisent l'usage d'un isotope de l'oxygène.

Nous devons donc choisir une ou plusieurs autres méthodes d'analyse chimique qui permettent de doser toutes les espèces chimiques présentent dans la phase aqueuse avec une faible sensibilité. En se référant au schéma des réactions proposées précédemment il apparaît que les ions nitrites et nitrates sont les principales espèces que l'on va rencontrer. Le dosage des protons par pH-métrie paraît évident dans la mesure où la phase aqueuse ne contiendra pas de particule à caractère acide ou basique. Pour les nitrites les méthodes spectrophotométriques sont actuellement les plus sensibles (38), (39) et c'est l'une d'elle, la formation d'un colorant azoïque stable à partir des ions nitrites que nous avons choisie (40). Pour les ions nitrates le problème est plus délicat mais il semble que leur réduction en ions nitrites (38), (39) suivie de leur dosage par spectrophotométrie se rapproche le plus de nos exigences. Différents réducteurs ont été proposés. L'hydrazine (41) conduit à un temps de réduction trop long à température ambiante, le zinc (42) demande des conditions de travail très strictes. Le cadmium donne les meilleurs résultats, Morris (43) a obtenu un rendement de réduction de 91% en utilisant un amalgame de cadmium. Henriksen (44) est parvenu à la réduction totale en utilisant du cadmium cuivré dans une application de dosage en continu. Nous avons adapté ce procédé à notre cas particulier.

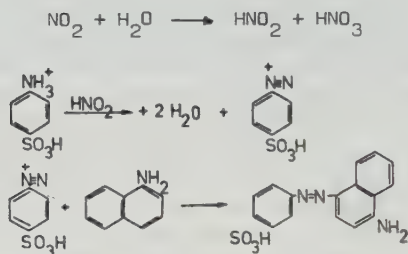
3.5. Dosage en phase gazeuse

Le développement récent des méthodes de détermination par chimiluminescence a ouvert la voie du dosage en continu des oxydes d'azote (NO et NO_2), dans le domaine du ppb. Avant d'en parler il nous a semblé judicieux de préciser les méthodes de dosage du dioxyde d'azote qui font appel à l'absorption en phase liquide, non pour leur application analytique mais pour en dégager certains aspects en rapport direct avec l'objet de notre étude. Rappelons qu'elles permettent d'atteindre le domaine des traces (analyse discontinue) par concentration du gaz dans la phase liquide puis dosage des particules résultant de l'absorption.

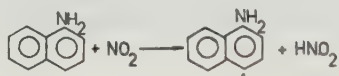
Le milieu d'absorption le plus favorable est une solution aqueuse alcaline. La méthode de Jacobs-Hochheiser (45) préconise une solution d'hydroxyde de sodium 0,1 N à laquelle on ajoute un agent moussant. Le rendement stochiométrique est de 0,5 par rapport aux nitrites issus du dioxyde d'azote. Dans ce type d'expérience on ne parle pas de vitesse de transfert mais d'efficacité d'absorption exprimé en pour cent parce que le but poursuivi est de capter totalement le dioxyde d'azote. Lors d'essais comparatifs Nominé (46) obtient un rendement de 30% après absorption dans un premier absorbeur et 40% après passage sur un second.

L'efficacité dépend bien entendu du type d'absorbeur utilisé Nasch (47) a obtenu avec la même solution alcaline un rendement de 14% avec un tube d'Arnolds .

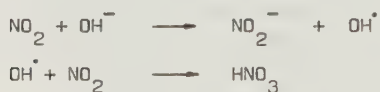
En 1954 Saltzmann (48) se basant sur la réactions des nitrites de Griess-Ilovsay (49) proposa un dosage spectrophotométrique du dioxyde d'azote par la formation d'un composé coloré dans la solution absorbante. L'efficacité d'absorption atteignait presque 100%. Cependant il existait une incertitude sur le mécanisme d'absorption.



Huygen (50) a attribué la grande efficacité d'absorption de la solution de Saltzmann à la présence de naphthyl-amine. Selon ses hypothèses le radical NO_2 permet la formation d'un radical organique en fixant l'hydrogène actif de la position para de la naphthyl-amine.



En milieu alcalin le mécanisme radicalaire peut être analogue

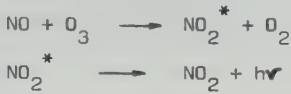


Toutes les réactions qui sont compétitives avec le radical $\text{OH}^\cdot$ vont tendre à augmenter le facteur stoechiométrique $\text{NO}_2^-/\text{NO}_2$, ou facteur de Saltzmann. Les composés à hydrogène actif sont susceptibles d'augmenter l'efficacité de l'absorption. Nasch (47) a obtenu un rendement de 99% et un facteur de conversion en nitrites de 0,70 en incorporant du guaiacol (2-methoxy-phénol) à la solution alcaline sodée. Dans un travail antérieur Stratman et Buck (51) ont trouvé le facteur de Saltzmann égal à l'unité ce qui permet de penser que celui-ci est influencé par la composition du milieu d'absorption.

L'introduction de composés réducteurs comme l'arsénite augmente également l'efficacité d'absorption, Christie (52) obtient un rendement de 95 %

en ajoutant 0,1% d'arsénite de sodium à une solution d'hydroxyde de potassium à 1%.

Les premières applications de la chimiluminescence en phase gazeuse homogène à des fins analytiques remontent à 1970. Fontijn (53) publia une technique de dosage du monoxyde d'azote basée sur la réaction de l'ozone en excès avec formation de dioxyde d'azote dont une partie émet des photons détectables au moyen d'un photomultiplicateur.



L'avantage de cette méthode réside dans la spécificité de la réaction d'émission ; pour éviter toutes interférences on peut ajouter un filtre sélectif au spectre d'émission. Le dosage est continu et sa sensibilité permet d'atteindre le domaine du ppb. La figure 7 donne le schéma du dispositif expérimental de Fontijn, la figure 8 le spectre d'émission de la réaction $\text{NO}_2^* \rightarrow \text{NO}_2$ (54).

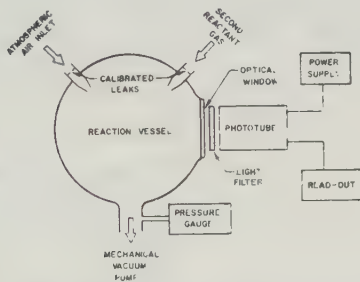


Fig. 7 Détecteur de chimiluminescence (Fontijn (53))

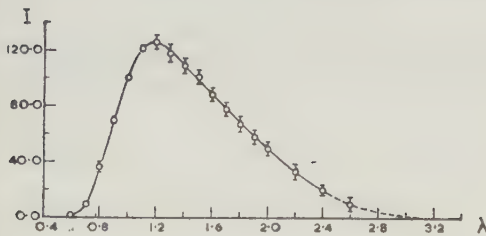
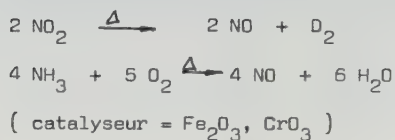


Fig. 8 Spectre d'émission $\text{NO}_2^* \rightarrow \text{NO}_2$ (Clough (54))
(λ en microns)

Sigsby (55) a proposé le dosage du dioxyde d'azote et de l'ammoniac par la même méthode en transformant au préalable ces derniers en monoxyde d'azote au moyen d'un convertisseur thermique.



Sur la base de ce principe on a commercialisé récemment des appareils de mesure destinés au contrôle des immissions en oxyde d'azote et c'est sur l'un d'eux que notre choix s'est porté.

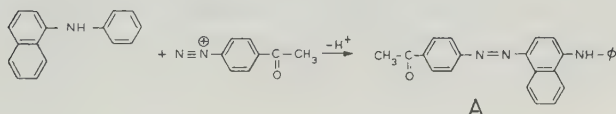
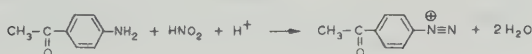
PARTIE PRATIQUE

1. Dosage dans la phase liquide

1.1 Dosage des nitrites

Une des méthodes proposées par Celardin (40) consiste à diazoter la 4-amino-acétophénone avec l'acide nitreux issus des ions nitrites en solution, réaction suivie d'une copulation avec la N-phényl-1-naphtylamine en milieu éthanol acide.

Le spectre d'absorption présente un maximum à 568 nm en milieu acide fort, (comp. A). Les réactions sont les suivantes :



Conditions expérimentales

Les réactifs utilisés sont tous de qualité P.A. Les mesures spectrophotométriques sont effectuées avec un spectrophotomètre Beckman DB-G.

solution A 0,5 gr de 4-amino-acétophénone dans de l'eau déminéralisée, porté au pH = 0 avec de l'acide chlorhydrique concentré (Merck P.A.) et complété au volume de 1 litre avec de l'eau déminéralisée.

solution B 250 mg de N-phényl-1-naphtylamine dans 250 ml d'éthanol absolu, on ajoute 1 ml d'acide chlorhydrique concentré.

solution

étalon 1,41 g/l. de NaNO_2 ou $2,05 \cdot 10^{-2}$ M

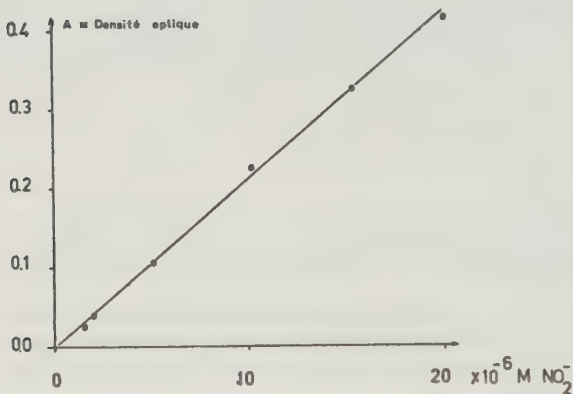
solution C 1,41 mg/l. de NaNO_2 ou $2,05 \cdot 10^{-5}$ M

0,5 ml de A sont placés dans un tube à essai comportant un bouchon à vis, on ajoute 2 ml d'échantillon, après 5 minutes, on ajoute 1 ml de B et 1,5 d'éthanol absolu on effectue la mesure spectrophotométrique dans une cuve de 1 cm de traversée optique à 568 nm. On mesure le blanc avec les mêmes réactifs et 2 ml d'eau déminéralisée. Chaque mesure a été répétée cinq fois. Les cuves sont thermostatées à $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$.

Les résultats que nous avons obtenus sont résumés dans le tableau no VI, on constate une nette amélioration par rapport à la méthode (40) si on travaille en milieu alcoolique. Le coefficient de corrélation est de 0,998

Tableau No VI - Dosage des nitrites

(NO_2^-) $\times 10^6 \text{ M}$	absorption (0)	écart-type (sur 5 mesures)
1,54	0,025	0,001
2,05	0,040	0,001
5,10	0,105	0,003
10,2	0,225	0,006
15,4	0,325	0,010
20,5	0,415	0,014



ig. 9 Courbe d'étalonnage pour le dosage des nitrites

Nous obtenons un coefficient d'extinction molaire de 51'000 ($\lambda 20^\circ$)

1.2 Dosage des nitrates

1.2.1 Echantillonnages successifs

La méthode originelle d'Henriksen (44) était destinée au dosage continu

des nitrates à partir de leur réduction en nitrite. Comme nous envisageons d'étudier un modèle où la phase aqueuse sera statique il nous a semblé judicieux, dans une première approche, de développer ce procédé de réduction qui atteint un rendement de 100%, à l'analyse par échantillonnage successif.

Préparation du réducteur

Environ 50 gr de Cd en granules (0,5-1mm) sont agités dans un béccher avec 100 ml d'acide chlorhydrique 2M, puis lavés avec de l'eau. Le métal est alors agité 3 minutes avec 100 ml d'une solution de CuSO_4 2%. On élimine le précipité de cuivre par un courant d'eau ascendant.

Essais préliminaires

Dans la procédure continue la solution de nitrates en milieu tampon pH 8,6 $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ 2% traverse la colonne de cadmium cuivré. Les nitrites formés sont dosés par spectrophotométrie. On régénère régulièrement la colonne en faisant passer une solution d'acide chlorhydrique diluée (1/10, v/v), la durée de vie de celle-ci est de quelques mois.

Avant de passer à la procédure discontinue nous avons effectué quelques essais qualitatifs. Nous avons préparé trois solutions tests:

solution A	NaNO_2	$2,05 \cdot 10^{-5}$ M
solution B	NaNO_3	$1,76 \cdot 10^{-5}$ M
solution C	NH_4Cl	2%, ajustée à pH 8,6 avec NH_4OH

La masse de réducteur utilisée est de 500 mg (Cd-Cu) chaque fois. Tous les essais sont effectués dans des tubes à bouchons vissés. Les nitrites sont déterminés selon la méthode décrite sous (1.1). On agite manuellement les tubes pendant 10 minutes.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau VII. On constate que le tampon ne contient pas de nitrites et de nitrates (essai 2 et 4). La présence de cuivre perturbe l'analyse des nitrites (essai 8, 9 et 10), cette action est certainement due à la décomposition du sel de diazonium. Comme le réducteur a tendance à perdre de fines particules de cuivre dans le tube lors de l'agitation il cause le même effet lors du dosage des nitrites (essai 5 et 6). En prélevant une prise aliquote dans le tube à essai après réduction et centrifugation cet inconvénient disparaît (essai 7). Les résultats positifs obtenus permettent de poursuivre l'étude de la méthode de réduction discontinue.

Tableau No VII - Essais préliminaires

No	contenu du tube solution X (ml)	déroulements	absorption mesurée	absorption théorique
1	2A	analyse	0,42	0,425
2	2C	"	0,002	0,000
3	1A, 1C	"	0,205	0,212
4	1C Cd-Cu	agitation + analyse	0,010	0,000
5	2A Cd-Cu	" + "	0,020	0,425
6	1A 1C Cd-Cu	" + "	0,012	0,212
7	2A 2C Cd-Cu	agitation + prise 2ml + analyse	0,22	0,212
8	2A Cu	analyse	0,001	0,425
9	2A	analyse - puis Cu	0,15	0,425
10	2A	diazotation puis Cu	0,000	0,425
11	2A Cd ⁺²	analyse	0,415	0,425
12	2A Cd	analyse	0,41	0,425
13	2A	diazotation puis Cd	0,415	0,425
14	2A	analyse puis Cd	0,42	0,425

Influence du temps de contact

Conditions expérimentales : 2 ml de solution 7 et 2 ml de solution 8 sont placés dans un tube à essai à bouchon vissé, on ajoute 0,5 gr de réducteur puis on agite mécaniquement le tube. On centrifuge pendant 5 minutes à 3000 t.min. puis on procède à l'analyse des nitrites. On prépare et mesure le blanc en remplaçant la solution 8 par de l'eau.

Selon notre courbe d'étalonnage des nitrites, nous devrions mesurer une absorption de 0,19. (voir fig. 9)

Les résultats obtenus (voir fig.10) montrent que le temps de réduction totale se situe à vingt minutes. Par sécurité nous adoptons un temps de 30 minutes. La dispersion des résultats est assez forte.

On peut supposer qu'elle provient du seul paramètre non contrôlé dans les expériences précédentes, soit la masse du réducteur mis en jeu. La valeur du blanc, anormalement élevée, se stabilise aussi vers vingt minutes. Une tentative d'élucidation de ce phénomène sera entreprise par la suite.

Tableau No VIII - Réduction des nitrates, influence du temps de contact
avec le réducteur

<u>Temps</u> <u>min.</u>	<u>nitrates</u> <u>2 ml de $1,26 \cdot 10^{-3}$ M</u> <u>A (1)</u>	<u>temps</u> <u>min.</u>	<u>blanc</u> <u>A (2)</u>	<u>temps</u> <u>min.</u>	<u>nitrates</u> <u>moins le blanc</u> <u>moyen</u>
10	0,235	2	0,055	10	0,155
20	0,30	4	0,062	20	0,22
30	0,25	8	0,081	30	0,17
40	0,275	16	0,080	40	0,195
50	0,30	32	0,085	50	0,22
		40	0,075		

A = densité optique

(1) théorique = 0,19

(2) théorique = 0,000

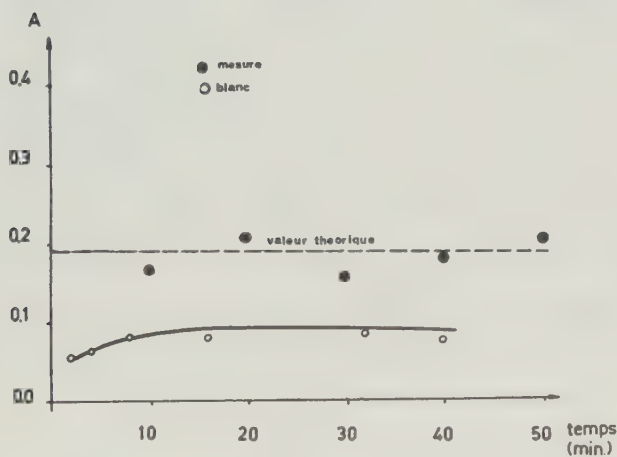


Fig. 10 Influence du temps de contact avec le réducteur.

Influence de la masse du réducteur

Conditions expérimentales : (voir influence du temps de contact). On ajoute des quantités croissantes de réducteur. On agite pendant 30 minutes.

La figure 11 montre que le rendement de la réduction des nitrates est optimum (on atteint 100% de la valeur théorique) pour des masses $< 0,4$ g, valeur que l'on retient pour les essais ultérieurs. Au delà de celle-ci on constate que la grande quantité de réducteur par rapport au volume de solution favorise la formation d'une dispersion dans le tube (particules de cuivre et de cadmium). La centrifugation est efficace mais n'exclut pas la possibilité d'aspirer les particules lors de la prise aliquot et de perturber ainsi le dosage des nitrites.

La valeur du blanc est comme précédemment assez forte et demande une étude plus approfondie.

Tableau No IX - Influence de la masse de réducteur

<u>masse Cd-Cu</u> <u>gr</u>	<u>nitrates</u> <u>2 ml de $1,76 \cdot 10^{-5}$ M</u> <u>A (1)</u>	<u>masse Cd-Cu</u> <u>gr</u>	<u>blanc</u> <u>A (2)</u>	<u>nitrates</u> <u>moins le blanc</u>
0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,200	0,25	0,200	0,055	0,195
0,400	0,265	0,400	0,070	0,195
0,800	0,265	0,800	0,125	0,14
1,200	0,25	1,200	0,075	0,175
1,600	0,235	1,600	0,105	0,13

(1) A théorique = 0,19

(2) A théorique = 0,000

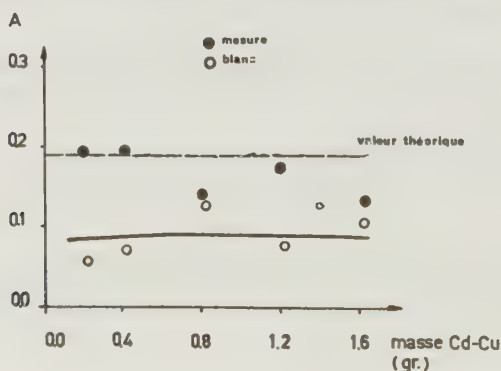


Fig. 11 Influence de la masse de réducteur

Etude de l'interférence

Lors des premiers essais entrepris nous avons toujours employé un réducteur préparé dans l'heure qui précédait son utilisation. Par la suite nous l'avons séché à l'étuve (70°C) afin de pouvoir le peser plus facilement. Il s'est avéré dans les essais qui suivirent que la valeur du blanc devenait de plus en plus forte. On ne peut incriminer la solution tampon, le dosage des nitrites par la méthode de diazotation (40) et celui des nitrates par la méthode au salicylate (56) est négatif pour les nitrites et n'atteint pas la tolérance donnée par la fabrique Merck pour les nitrates contenus dans le NH_4Cl ($0,0005\%$ ou $1,9 \cdot 10^{-6} \text{ M } (\text{NO}_3^-)$). Le réducteur n'est pas contaminé, on ne trouve pas de nitrite ou de nitrate dans les eaux de lavage.

Nous avons rassemblé tous les essais qui ont été effectués dans des conditions semblables : réduction de 4 ml de solution C avec 0,4 gr de réducteur pendant 30 minutes, centrifugation puis détermination des nitrites sur une prise de 2 ml aliquot.

Les résultats obtenus sont relevés dans le tableau no X.

Tableau X - Influence du vieillissement du réducteur

<u>temos</u> <u>(jours)</u>	<u>A</u> <u>blanc</u>	(NO_2^-) 10^6 M	<u>temps</u> <u>(jours)</u>	<u>A</u> <u>blanc</u>	(NO_2^-) 10^6 M
0	0,000		24	0,26	12,2
1	0,080	3,76	26	0,24	11,3
6	0,085	4,00	27	0,29	13,6
16	0,205	9,63	35	0,31	14,6
17	0,205	9,63	45	0,48	22,6
23	0,27	12,7			

La figure 12 montre l'influence de l'âge du réducteur sur le blanc (milieu tampon seul). Celui-ci est exprimé en densité optique; la valeur de 0,48 après cinquante jours correspond à une concentration en nitrites de $2,25 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

On constate que l'augmentation de la valeur du blanc est presque linéaire. En négligeant le paramètre temps il est évident que les essais entrepris ne peuvent être reproductibles. Seul un réducteur neuf ne présente pas cet inconvénient.

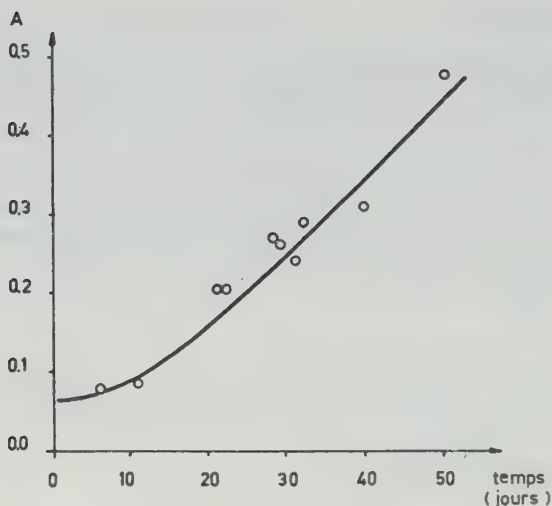


Fig. 12 Influence du vieillissement du réducteur sur la valeur du blanc

Influence du milieu tampon sur l'interférence

Les essais précédents laissent supposer que les nitrites obtenus après traitement avec le cadmium-cuivré proviennent de la seule source d'azote évidente dans le milieu, c'est-à-dire le tampon ammoniac, chlorure d'ammonium. Afin de vérifier cette hypothèse nous avons réitéré les essais de l'influence de la masse du réducteur mais dans deux autres milieux, en respectant le pH du tampon initial.

Conditions expérimentales : (voir influence de la masse du réducteur sur l'interférence, p.27)

La solution C tampon $\text{NH}_4\text{Cl}^- \text{NH}_3$ est remplacée par :

C' solution NaOH, pH 8,6 (ajustée au pH-mètre)

C'' solution tampon borate, H_3BO_3 (0,5%), ajustée au pH 8,6 avec du borax.

Les résultats obtenus sont relevés dans le tableau no XI et la fig.13. On constate que la concentrations des nitrites obtenue est négligeable. Ce fait permettrait de justifier le remplacement du tampon $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$ qui donne une valeur du blanc trop élevée.

On observe la formation d'un précipité noir dans le tube à essai lors de la réduction (CuO).

Tableau NO XI - Influence du milieu sur l'interférence

*masse Cd-Cu (gr)	milieu NaOH		*masse Cd-Cu (gr)	tampon borate	
	A	(NO_2^-) $\times 10^6 \text{ M}$		A	(NO_2^-) $\times 10^6 \text{ M}$
0,00	0,000		0,00	0,000	
0,050	0,022	1,03	0,10	0,002	0,09
0,10	0,021	0,98	0,20	0,009	0,42
0,15	0,022	1,03	0,30	0,011	0,51
0,20	0,021	0,98	0,40	0,004	0,18
0,25	0,020	0,94	0,50	0,006	0,28
0,30	0,023	1,18	0,60	0,006	0,28
0,40	0,019	0,90	0,70	0,006	0,28
0,80	0,015	0,70	0,80	0,004	0,18
1,20	0,002	0,09	1,20	0,006	0,28
1,60	0,000	0,00	1,60	0,006	0,28

* Âge du réducteur = 50 jours

A = densité optique

Influence de la masse de réducteur sur l'interférence

Les premiers essais ont démontré qu'un excès de réducteur n'influence pas l'efficacité de la réduction tant qu'il est utilisé directement après sa préparation. Dès lors il est important de savoir si la valeur du blanc n'augmente pas avec la masse du réducteur.

Conditions expérimentales : 4 ml de solution C sont agités pendant 30 minutes avec des quantités croissantes de réducteur, on centrifuge puis on reprend 2 ml pour le dosage des nitrites.

Tableau No XII Influence de la masse du réducteur vieilli sur l'interférence

masse Cd-Cu ⁽¹⁾ (gr)	A	(NO_2^-) $\times 10^6 \text{ M}$	masse Cd-Cu ⁽²⁾ (gr)	A	(NO_2^-) $\times 10^6 \text{ M}$
0,40	0,285	13,4	0,10	0,127	6,00
0,80	0,165	7,75	0,20	0,26	9,40
1,20	0,117	5,50	0,30	0,212	9,96
1,60	0,11	5,17	0,40	0,31	14,6
2,00	0,11	5,17	0,50	0,25	11,8
			0,60	0,26	12,2
			0,70	0,21	9,87
			0,80	0,16	7,52

(1) Âge du réducteur = 36 jours

(2) Âge du réducteur = 40 jours

Comme on pouvait le supposer (voir fig.12) la valeur du blanc est forte pour un vieux réducteur. En plus la figure 13 montre que cette valeur semble dépendre de la quantité de réducteur utilisé. L'excès de réducteur favorise l'apparition de particules de cuivre qui perturbent le dosage des nitrites.

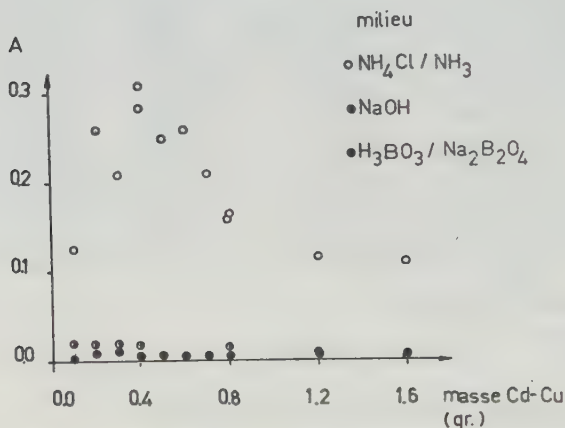


Fig. 13 Influence de la masse du réducteur

Influence du nombre d'utilisation du réducteur

Si l'interférence est due au réducteur et qu'elle ne peut apparaître qu'en milieu $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{NH}_3$, il est intéressant de voir qu'elle sera l'influence du nombre de fois où on utilise la même masse de réducteur

Conditions expérimentales : 4 ml de solution C sont agités avec 0,4 gr de réducteur, on centrifuge puis on prélève 2 ml de solution pour le dosage des nitrites. Le réducteur est récupéré sur un filtre puis séché à l'air et repris par 4 ml de solution C, le cycle est réoaté 3 fois.

Tableau No XIII Influence du nombre d'utilisation du réducteur

nbre d'utilisation	réducteur neuf		réducteur vieux (20 jours)	
	A	(NO ₂)	A	(NO ₂)
		$\times 10^6$ M		$\times 10^6$ M
1 ^{er}	0,062	2,9	0,26	12,2
2 ^{ème}	0,19	8,9	0,22	10,3
3 ^{ème}	0,16	7,5	0,22	10,3

Les résultats sont relevés dans le tableau XIII. Ils montrent que le réducteur utilisé directement après sa préparation donne une valeur de blanc négligeable, mais que par la suite la valeur du blanc se rapproche de celle obtenue pour le vieux réducteur, valeur constante pour trois utilisations successives.

Conclusion

La réduction par la méthode discontinue est à rejeter. En effet les paramètres qui influencent la reproductibilité de la réduction sont trop nombreux. Ce sont: l'âge du réducteur, sa masse, la formation de particules lors de l'agitation, le temps de réduction. Il s'ensuit que le réducteur devrait être préparé immédiatement avant son utilisation et ne pourrait servir qu'une fois.

Le problème de l'interférence nous éloignant trop de l'objet de cette étude a été provisoirement abandonné. Les essais que nous avons effectués permettent cependant d'émettre les hypothèses suivantes:

Des ions nitrites se forment en milieu $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{NH}_3$ au pH de 8,6 en présence de cadmium cuivré. Ce phénomène dépend de l'état de surface du réducteur (vieillesse) et de sa masse.

En milieu borate ou hydroxyde de sodium un précipité noir de CuO apparaît. Il est soluble par complexation en milieu ammoniacal. Ce complexe, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, présente un maximum d'absorption à 600 nm mais il est complètement dissocié en milieu acide et ne peut pas interférer avec le colorant azoïque.

Nous pensons que les ions nitrites proviennent d'une oxydation de l'azote N (-III) par l'oxygène dissout ou adsorbé à la surface du réducteur et qu'en plus ce dernier joue un rôle de catalyseur. Il faut remarquer que l'azote N (-III) oxydé est à l'état de trace (10^{-6} M) par rapport aux ions NH_4^+ (env. 0,5 M). L'amplitude du phénomène est cependant suffisante pour perturber le dosage des traces de nitrates.

Par contre dans le processus de réduction en continu ce phénomène ne joue aucun rôle, car la surface du réducteur est constamment lavée par le tampon $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{NH}_3$. De plus on élimine de temps en temps l'hydroxyde de cadmium par un lavage avec de l'acide chlorhydrique (1/10).

1.2.2. Réduction sur colonne

Une colonne de réduction a été préparée selon la technique décrite par Henriksen (44). (voir fig. 14). Dans une première étape nous avons testé son efficacité en fonctionnement continu. Le cadmium cuivré est placé dans la colonne immédiatement après sa préparation. Quand celui-ci n'est pas utilisé pour la réduction des nitrates une solution 1% en NH_4Cl ajustée au pH de 8,6 avec de l'ammoniac le traverse en continu (débit env. 1 ml/min) afin qu'il conserve une surface propre. On régénère régulièrement la colonne avec une solution d'acide chlorhydrique diluée (1/10).

Conditions expérimentales : une solution étalon de nitrates en milieu de 1% en NH_4Cl ajustée au pH 8,6 avec de l'ammoniac traverse la colonne de réduction (réducteur voir 2.2.1). On dose les nitrites à la sortie de la colonne sur une prise de 2 ml. Le débit est de 1 ml/min.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau n° XIV

Tableau No XIV - Efficacité de la réduction sur colonne

<u>solution étalon</u>	<u>nitrites trouvés</u>	<u>efficacité de</u> <u>réduction</u>
$(\text{NO}_3^-) \times 10^5 \text{ M}$	$(\text{NO}_2^-) \times 10^5 \text{ M}$	%
1,76	1,78	101
1,76	1,76	100
1,76	1,78	101
1,76	1,72	98
0,88	0,88	100
0,35	0,34	97
0,18	0,18	100
0,00	0,00	0

Conformément au travail d'Henrikson (44) nous obtenons un rendement de 100 %. Ne disposant pas dans notre modèle d'échantillon aussi volumineux que le sien nous avons essayé d'utiliser cette méthode pour des échantillons d'un volume de 2 ml.

L'échantillon réduit est stocké dans un ballon de 10 ml à la sortie de la colonne, on élue jusqu'au trait de jauge avec la solution tampon. On dose les nitrites sur une prise aliquote de 4 ml.

Afin de ne pas diminuer la sensibilité, la détermination spectrophotométrique est effectuée au moyen d'une cuve de 2 cm de traversée optique au lieu de 1 cm comme dans les mesures précédentes.

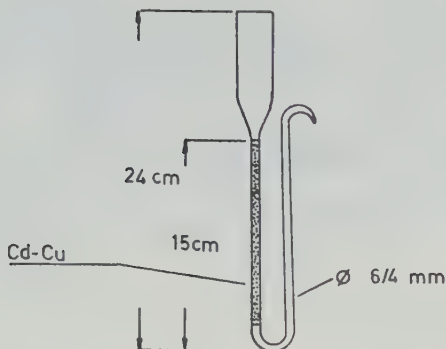


Fig. 14 Colonne pour réduction

2. Dosage en phase gazeuse

2.1. Appareil utilisé

Un appareil Beckman 952 a été utilisé pour le dosage en continu des oxydes d'azote (NO et NO_x) par chimiluminescence.

Nous avons vérifié les spécifications suivantes:

sensibilité 0,005 ppm

temps de réponse 30 secondes sur l'échelle 0,25; 0,5; 1,0 ppm 3 secondes

sur les autres

précision 1%

dérive du zéro 1% par jour

dérive de la calibration 1 à 2% par jour

bruit de fond 0,5%

Le dioxyde d'azote est converti en monoxyde d'azote au moyen d'un convertisseur catalytique (température env. 150°C). L'appareil est calibré avec un gaz étalon pour le monoxyde d'azote (20 ppm dans N₂, Air liquide) et le rendement du convertisseur est contrôlé par un mélange calibré de dioxyde d'azote et d'azote (voir 3. p.38)

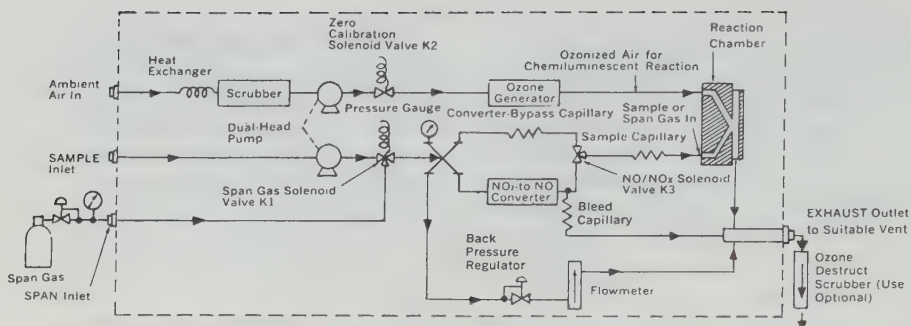


Fig. 15 Schéma de l'appareil Beckmann 952

2.2 Dosage discontinu

L'analyseur Beckman 952 nécessite un débit d'air échantillon d'environ 2 l.min^{-1} . Dans nos expériences d'absorption du dioxyde d'azote ce débit n'est pas toujours atteint. Afin de pouvoir l'utiliser dans nos conditions de travail nous conservons le gaz à analyser dans un sac en saran (chlorure de vinyl, chlorure de vinylidène ép. 0,05 mm) d'un volume de 3 litres. Nous avons étudié la stabilité du mélange de gaz au cours du temps. La perte en NO_2 est de l'ordre de 1% par heure, ces résultats confirment les données de Baker (57) qui a étudié le comportement du NO_2 contenu dans divers matériaux plastiques. Nous pouvons négliger cette perte car le temps de remplissage du ballon ne dépasse jamais 30 minutes (ce temps est égal à celui de la conservation de l'échantillon dans le sac de saran).

3. Préparation du mélange de gaz ($\text{NO}_2 + \text{N}_2$)

3.1. Choix de la méthode

Après une analyse critique des méthodes de préparation des mélanges

de gaz (58), nous avons porté notre choix sur le système du tube à perméation. Il répond parfaitement aux critères que nous nous sommes fixés:

- possibilité d'utilisation dynamique du mélange
- concentration en NO_2 de 0,05 à 15 ppm
- précision de 1 à 5 %

3.2 Principe de la méthode

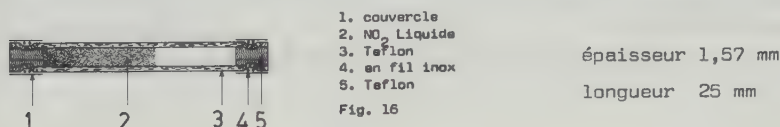
Certains polymères ont la propriété de se laisser traverser par les gaz. Le mécanisme de ce phénomène appelé "perméation" (à ne pas confondre avec la diffusion) n'est pas bien connu, c'est pourquoi la vitesse de perméation qui exprime l'aspect quantitatif de ce processus ne peut être prédite théoriquement. On connaît cependant différents facteurs qui affectent celle-ci :

nature du gaz
pression de vapeur
solubilité dans le polymère
coefficient de diffusion
température
épaisseur du polymère

La vitesse de perméation exprimée généralement en ng.min^{-1} est par conséquent mesurée expérimentalement (par gravimétrie).

Le tube de perméation que nous avons est en téflon FEP et contient du dioxyde d'azote liquide (pression env. 1,5 atm à 30 °C), ses extrémités sont scellées au moyen d'un bouchon en téflon.

Il est placé dans un récipient thermostatisé, traversé par un faible courant de gaz (N_2 ou air). Le débit massique du dioxyde d'azote qui traverse la paroi du tube est constant. Le dioxyde d'azote entraîné par le gaz vecteur arrive dans un mélangeur où il est dilué avec un gaz inerte.



3.3.Dispositif expérimental

Le dispositif de préparation du mélange de NO_2 à l'aide du tube à perméation est schématisé à la figure 17.

Le gaz vecteur sec est purifié sur charbon actif puis débarrassé des traces d'oxydes d'azote par passages successifs sur de l'oxyde de chrome (VI) (pour oxyder le monoxyde d'azote) et sur de la triéthanolamine (pour l'absorption du dioxyde d'azote) (59).

Il passe ensuite sur un filtre milipore (0,45 μ) qui retient les particules en suspension. Le réglage des débits est effectué au moyen de "flow-meter" Brooks à pointeau étalonnés au préalable au moyen d'un compteur hydraulique. On mesure la pression en aval du "flow-meter" de dilution pour le calcul de la correction du débit.

Le tube de perméation que nous avons utilisé provient de la maison Analytical Instrument Development Inc West Chester. Un certificat de calibration est fourni avec chaque tube. Afin d'éviter la présence de vapeur

d'eau dans le circuit, la jonction cuivre-verre est placée à l'extérieur du bain thermostatisé.

Un dispositif de robinet en verre permet d'obtenir différentes combinaisons finales (gaz de dilution seul, préparation du mélange de gaz etc).

3.4 Calcul relatif à la détermination de la concentration du mélange de gaz

La concentration C en NO₂ du mélange gazeux est donné par la relation

$$C = \frac{P \cdot K}{Q} \quad \text{où}$$

C concentration en NO₂ dans le mélange (NO₂) en ppm (volume)

P vitesse de perméation du tube ng. min⁻¹

Q débit de dilution cm³. min⁻¹

K facteur de conversion

Le facteur de conversion peut être exprimé par:

$$K = \frac{V_0}{M} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{P} \quad \text{où}$$

V₀ volume normal l (22,414 l pour T₀ = 273°K et P₀ = 760 mm Hg)

M poids moléculaire du NO₂

T température de travail °K

P pression de travail mm Hg

Le débit à pression et à température constante Q_(T,P) peut être calculé à l'aide de la relation:

$$Q_{(T,P)} = Q_M \sqrt{\frac{D \times T \times 760}{1 \times 273 \times p}}$$

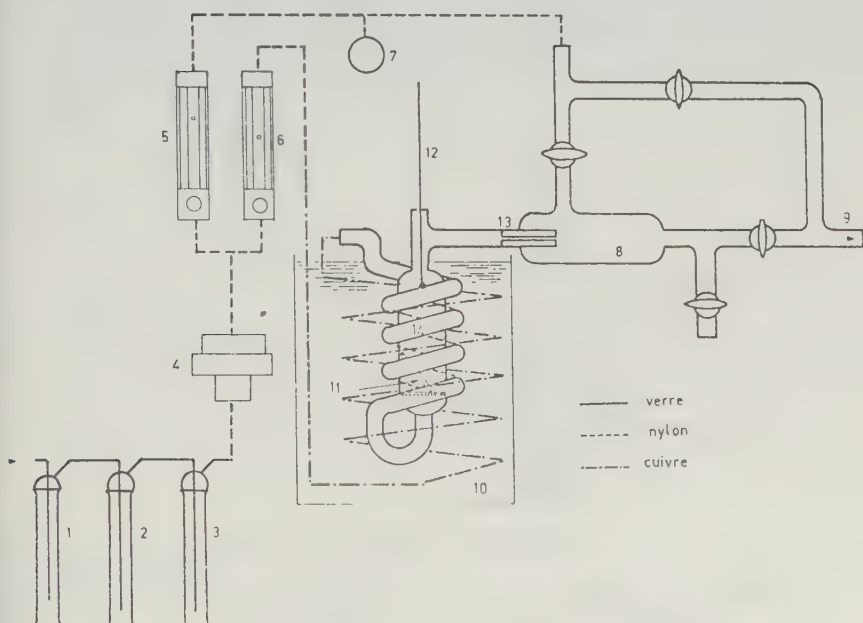
Q_(T,P) débit à la pression P et la température T

Q_M débit mesuré

D densité du gaz mesuré (par rapport à l'air)

Afin de ne pas surcharger le texte nous ne donnerons dorénavant que les valeurs de concentrations et de débits corrigés.

- 1 charbon actif
- 2 oxydant NO
- 3 absorbant NO₂
- 4 filtre milipore
- 5 Flow-meter Brooks débit 2-20 l.min⁻¹
- 6 Flow-meter Brooks débit 5-65 cc.min⁻¹
- 7 manomètre de précision 0-1000 gr.cm⁻²
- 8 chambre de mélange
- 9 mélange de NO₂
- 10 bain thermostatisé 30°C ± 0,1°C
- 11 tube de perméation A.I.D.
- 12 thermomètre Haenni 0,1 °C précision
- 13 restriction
- 14 tamis moléculaire Merck 4 Å



Fi. 17 Dispositif pour la préparation du mélange de NO₂

4. Etude de la déposition du dioxyde d'azote

4.1 Introduction

Nos premières études ce sont faites au moyen d'un modèle relativement simple. Soit d'une phase gazeuse constituée d'un mélange azote-dioxyde d'azote et d'eau distillée formant la phase aqueuse. Par la suite nous avons tenté de nous rapprocher du milieu naturel.

La détermination de la vitesse de déposition par l'intermédiaire du flux est basée premièrement sur le dosage des protons, puis vérifiée par le dosage des ions nitrites et nitrates ainsi que par le dosage en phase gazeuse.

4.2 Modèle de la cellule agitée

Le dispositif utilisé est constitué d'une cuve en verre fermée par un couvercle à quatre ouvertures (fig.18). Le volume initial de la phase liquide 50 ml, celui de la phase gazeuse de 75 ml, l'interface air-eau est de 16 cm². La cuve est thermostatée à 25°C; un agitateur magnétique assure l'homogénéisation de la phase liquide, sa vitesse est réglée de manière à ne pas créer de vortex. Afin d'éviter les phénomènes d'échanges sur la paroi de verre et faciliter le nettoyage de la cellule on y introduit un récipient en polyéthylène mince (épais. 0,3 mm) qui épouse la forme de celle-ci. Une électrode de verre combinée Metrohm est plongée dans le liquide et permet la mesure du pH. Le mélange de gaz arrive en continu par une conduite en verre et peut être dirigé sur l'appareil de détermination du dioxyde d'azote. Les prélèvements d'eau sont effectués par une ouverture pratiquée dans le couvercle.

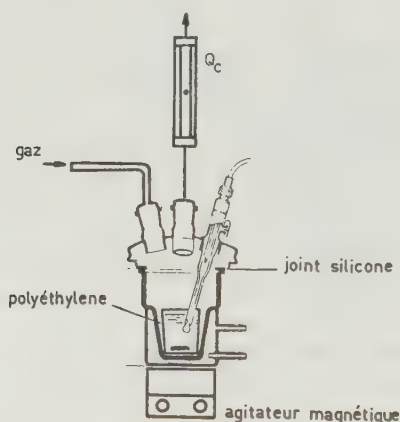


Fig. 18 Modèle de la cellule agitée

4.3 Réaction du NO_2 dans la phase gazeuse

Nous avons essayé de mettre en évidence l'existence de la réaction du dioxyde d'azote avec la vapeur d'eau en phase gazeuse dans le modèle de la cellule agitée. En réalité celle-ci ne peut se produire que pendant le trajet entre le dispositif de préparation du mélange gazeux et la cellule. Si la réaction est importante elle dépendra du taux d'humidité relative dans le mélange gazeux. C'est pourquoi nous avons préparé un mélange gazeux (NO_2 , H_2O , air ou N_2) selon le schéma donné à la fig.19.

L'humidité relative (H_R) est mesurée au moyen d'un psychromètre constitué de deux thermomètres de précision Haenni. Le dioxyde d'azote est déterminé par chimiluminescence.

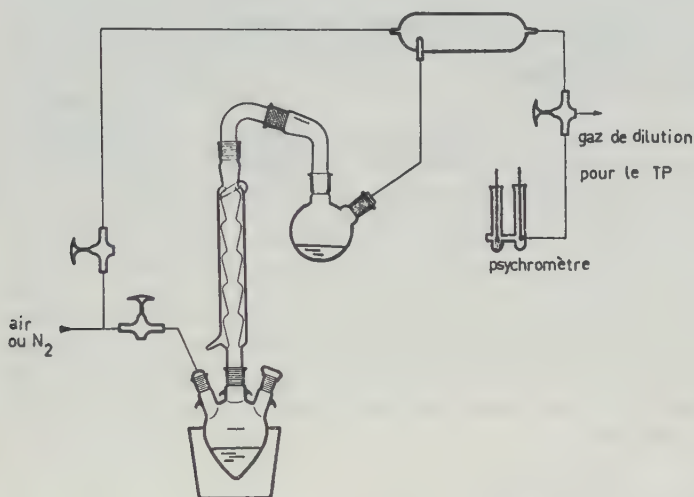


Fig. 19 Préparation du gaz humidifié

Conditions expérimentales

Les mesures ont été effectuées pour des concentrations de NO_2 allant de 0,11 à 2,0 ppm, une humidité relative, H_r , comprise entre 0 et 96 % avec un débit Q_c de 0,5 à 5 $\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$.

Pour chaque concentration (NO_2), nous augmentons progressivement le taux d'humidité et dans tous les cas traités nous n'avons jamais obtenu de diminution de la concentration en dioxyde d'azote. Par conséquent, nous n'avons pas à prendre en considération cette réaction dans notre modèle.

Notre système étant dynamique, c'est le temps de contact entre le NO_2 et la vapeur d'eau qui est déterminant. Le calcul de celui-ci montre qu'il est très court (pour un volume total 95 cm³, le temps de contact est de 1 à 11 sec.). Il est évident que le NO_2 n'aura pas le temps de réagir si la vitesse de réaction est relativement lente. En définitive nous avons pu montrer que la réaction du dioxyde d'azote avec l'eau en phase gazeuse peut-être négligée dans notre modèle.

4.4 Mesure expérimentale du flux par rapport aux ions H_3O^+

4.4.1 Conditions expérimentales :

Phase gazeuse

On utilise de l'azote purifié comme gaz de dilution. On dégaze tout d'abord la phase aqueuse avec l'azote seul, puis lorsque le pH est constant on introduit le mélange ($\text{NO}_2 + \text{N}_2$) dans la cellule. Le débit Q_c est de 0,4 l.min⁻¹.

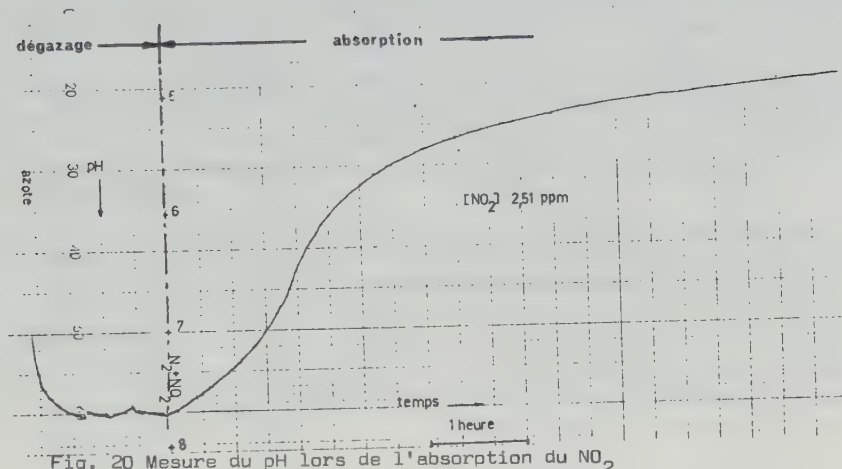
Phase aqueuse

Elle est constituée par 50 ml d'eau distillée, cette dernière se rapproche le plus de la neutralité après dégazage du CO_2 ; l'eau déminéralisée est légèrement acide tandis que l'eau bidistillée est nettement alcaline. Dans le cas de l'eau distillée et bidistillée l'écart avec le pH théorique est dû certainement aux phénomènes d'échanges avec les parois en verre des récipients de conservation.

Mesure de l'activité des ions H_3O^+

L'activité des protons est mesurée avec une électrode de verre combinée branchée à un potentiomètre Metrohm E 512. On enregistre l'activité au cours du temps avec un enregistreur W+W 3012. La force ionique de la phase aqueuse étant faible nous admettons par la suite que l'activité mesurée est égale à la concentration en protons.

4.4.2 Résultats

Fig. 20 Mesure du pH lors de l'absorption du NO_2

Les courbes $\text{pH} = f(\text{temps})$ obtenues sont toutes du type de celle de la fig. 20. On obtient un pH constant, après la période de dégazage, compris généralement entre 7,0 et 7,7 puis dès l'arrivée du dioxyde d'azote une diminution du pH. L'exemple que nous avons choisi a un pH initial particulièrement bas ceci afin de bien mettre en évidence le point d'inflexion que l'on observe toujours au pH 7, conséquence de la formation d'un acide fort. Pour comparer les courbes entre elles nous avons éliminé le décalage qui résulte de la différence du pH initial en admettant que le temps est égal à zéro lorsqu'on atteint le pH 7. Nous avons poursuivi certains essais d'absorption (pour les faibles concentrations) sur une période de 24 heures sans obtenir une stabilisation du pH. Au delà de ce temps, il est de plus en plus aléatoire de maintenir tous les paramètres constants. Nous avons effectué au moins trois essais pour chaque concentration en dioxyde d'azote et les résultats obtenus sont absolument comparables comme le montre le tableau XV.

On a reporté dans la fig. 21 la concentration des protons, calculée à partir du pH, en fonction du temps. La relation linéaire mise en évidence montre que l'hydrolyse du dioxyde d'azote est très rapide puisqu'elle est reliée au flux de celui-ci, flux qui est proportionnel à la concentration en dioxyde d'azote de la phase gazeuse.

Tableau No XV - Mesures des protons

(NO ₂) ppm	temps heure	pH	(H ₃ O ⁺) Mx10 ⁶	(NO ₂) ppm	temps heure	pH	(H ₃ O ⁺) Mx10 ⁶
0,625	0,0	7,00	0,100	2,85	0,0	7,00	0,1
	0,5	6,83	0,148		0,5	5,87	1,29
	1,0	6,67	0,214		1,0	5,53	2,95
	1,5	6,47	0,339		1,5	5,38	4,17
	2,0	6,31	0,490		2,0	5,25	5,62
	2,5	6,12	0,758		2,5	5,15	7,08
	3,0	5,97	1,07		3,0	5,07	8,51
	3,5	5,89	1,29		3,5	5,02	9,55
	4,0	5,81	1,55		4,0	4,96	10,02
1,25	0,0	7,00	0,10	6,3	0,0	7,00	0,1
	0,5	6,84	0,144		0,5	5,81	1,54
	1,0	6,58	0,63		1,0	5,34	4,56
	1,5	6,36	0,436		1,5	5,09	7,96
	2,0	6,14	0,724		2,0	4,95	11,0
	2,5	5,97	1,07		2,5	4,89	12,8
	3,0	5,83	1,50				
	3,5	5,75	1,79				
	4,0	5,67	2,14				
2,51	0,0	7,00	0,100				
	0,5	6,24	0,575				
	1,0	5,78	1,65				
	1,5	5,54	2,88				
	2,0	5,36	4,36				
	2,5	5,28	5,24				
	3,0	5,18	6,60				
	3,5	5,11	8,51				
	4,0	5,05	9,33				

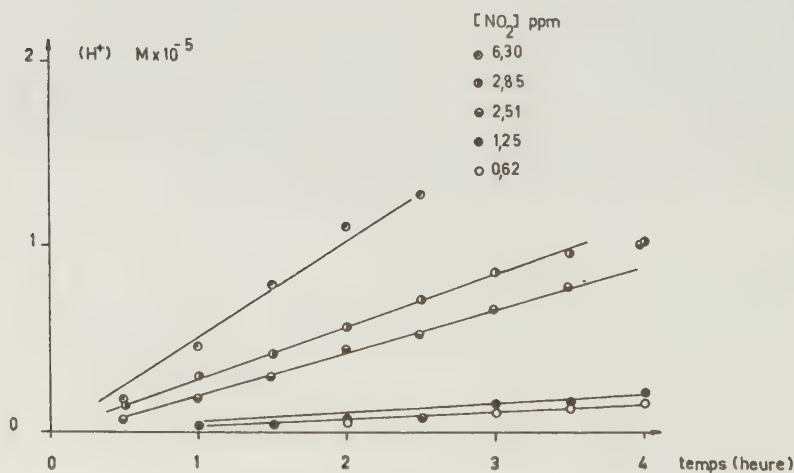


Fig. 21 Mesure de la concentration des protons

4.4.3 Calcul du flux

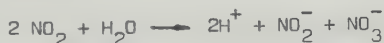
Le flux se calcule à partir de l'expression

$$F_{H_3O^+} = \frac{d(H_3O^+) \cdot W}{dt \cdot S} \quad \text{ou} \quad F_{H_3O^+} \text{ a les unités } \frac{\text{mole}}{\text{heures.cm}^2} \quad (4.4.3)$$

S est la surface de contact de la phase liquide, W, le volume de la phase liquide

Les courbes de la fig.21 montrent qu'on atteint instantanément un régime pseudo-stationnaire. La concentration dans la phase gazeuse étant constante, on observe une accumulation proportionnelle au temps des particules résultant de l'hydrolyse. Cette relation est bien l'expression d'un flux.

Lors de la période initiale (< 4 heures) on peut négliger la concentration en acide nitreux non dissocié ($pH > 5$) et en faisant l'hypothèse que la réaction



est rapide.

On peut admettre que le flux du dioxyde d'azote est égal à l'augmentation des ions H_3O^+ . On calcule le flux en multipliant la dérivée de la courbe; $H_3O^+ = f(\text{temps})$ par le volume de la phase aqueuse (la perte par évaporation étant négligeable d'env. $0,8 \text{ ml.h}^{-1}$) et en divisant par la surface d'absorption constante.

Le tableau XVI donne les résultats obtenus par le calcul.

Tableau No XVI - Calcul du flux

(NO_2) ppm	$\frac{d(H_3O^+)}{dt} \cdot \frac{W}{S}$ M heures ⁻¹ $\times 10^5$	Flux = F_{H^+} mole . heures ⁻¹ . cm ⁻² $\times 10^8$
0,62	0,035	0,109
1,25	0,053	0,166
2,51	0,213	0,666
2,85	0,280	0,875
6,30	0,507	1,58

4.4.4 Calcul de la vitesse de déposition

La formulation que nous employons ne diffère pas de celle appliquée par

Spedding (23) lors de travaux similaires. Nous utilisons directement le flux calculé à partir des courbes $\text{pH} = f(\text{temps})$ ($F_{\text{H}_3\text{O}^+} = F_{\text{NO}_2}$)

Selon Spedding on a :

$V = \frac{\text{masse absorbée dans la solution par unité de surface}}{\text{concentration dans la phase gazeuse} \times \text{temps d'exposition}}$

$$\text{et nous utilisons : } V = \frac{F_{\text{NO}_2} \times f}{[\text{NO}_2]_E} \quad (4.4.4)$$

où

V est la vitesse de déposition en $\text{cm} \cdot \text{heure}^{-1}$

F_{NO_2} le flux de NO_2 en $\text{mole} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{heure}^{-1}$

$[\text{NO}_2]_E$ la concentration de NO_2 dans la phase gazeuse en ppm (volume)

f le facteur d'homogénéisation d'unités (25°C , 726 mmHg)

Le tableau XVII donne les valeurs obtenues pour la vitesse de déposition calculée à partir du tableau XVI.

Tableau NoXVII - Calcul de la vitesse de déposition

$[\text{NO}_2]$ ppm	$F_{\text{H}_3\text{O}^+} = F_{\text{NO}_2}$ $\text{mole} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{heure}^{-1} \times 10^8$	V $\text{cm} \cdot \text{heure}^{-1}$
0,62	0,109	45
1,25	0,166	34
2,51	0,666	68
2,85	0,875	78
6,30	1,58	64

La droite de régression de la relation $\text{NO}_2 = f(F_{\text{NO}_2})$ a un coefficient de corrélation de 0,98 et une pente exprimée en NO_2 terme de vitesse de déposition de $68 \text{ cm} \cdot \text{heure}^{-1}$.

4.6 Vérification de l'hypothèse du flux

Avant de poursuivre nos mesures il nous a paru nécessaire d'émettre quelques hypothèses et d'apporter d'autres éléments afin de vérifier nos premières constatations

Le modèle de la cellule agitée est instantanément en régime stationnaire par rapport à la phase gazeuse. La concentration $[\text{NO}_2]$ à la sortie de la cellule est constante dès le moment où le NO_2 est introduit à l'entrée. On mesure dans la phase liquide une accumulation des protons proportionnelle au temps.

Par conséquent on peut dire que le processus de déposition et d'hydrolyse subséquente du dioxyde d'azote s'établit instantanément par rapport à notre système de mesure. On ne peut pas distinguer cinétiquement une différence entre la réaction du passage du NO_2 dans la phase liquide de celle de son hydrolyse.

La description de la déposition par l'équation d'un flux (nous n'avons jamais dépassé un temps de 15 heures) montre que le système n'est pas en équilibre au point de vue chimique, puisque l'accumulation des protons est proportionnelle au temps. Il est évident qu'à la limite on doit y parvenir puisque la phase liquide est statique, et l'équilibre final ne dépendrait que de la concentration en NO_2 dans la phase gazeuse. Le corollaire de cette observation est que la réaction du NO_2 avec l'eau est complètement déplacée dans le sens de l'hydrolyse. On a essayé de prouver le contraire en agissant sur le système constitué par le modèle de deux manières :

a) en coupant le passage du NO_2 dans la phase gazeuse, après un certain temps on devrait observer une augmentation du pH (fig.23) due au déplacement de la réaction d'hydrolyse, par dégazage du NO_2 dissout;

b) en partant de concentrations initiales en nitrites et nitrates différentes de zéro, l'équilibre, s'il existe, devrait être moins déplacé. Pour réaliser cette expérience nous neutralisons le contenu de la cellule avec une solution de NaOH 0,1 N (après 6 heures d'exposition) puis nous repartons directement dans une nouvelle absorption. Si le système est en équilibre après la première période d'absorption du NO_2 on ne devrait plus obtenir de modification lors d'une deuxième absorption.

Les résultats obtenus lors de la première expérience sont représentés dans la fig.23. Lorsque le dioxyde d'azote n'arrive plus dans la cellule, le pH reste constant puis décroît à nouveau quand on établit le passage du dioxyde d'azote. L'hydrolyse du dioxyde d'azote est irréversible dans notre milieu.

Les résultats de la seconde expérience sont représentés dans la fig.22. La courbe $\text{pH} = f(\text{temps})$ pour la première absorption (milieu H_2O) ne diffère pas, à la différence de l'erreur de mesure, de la courbe obtenue à la seconde absorption où le milieu contient des nitrites et des nitrates.

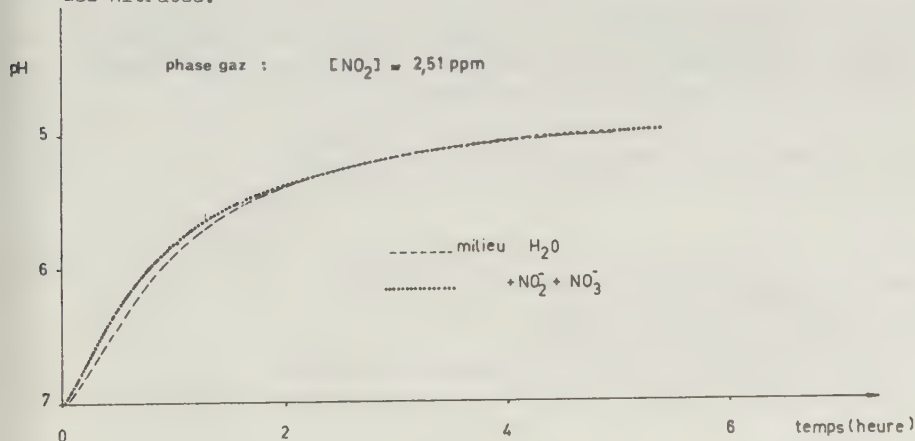


Fig.22 Influence des ions NO_2^- et NO_3^-

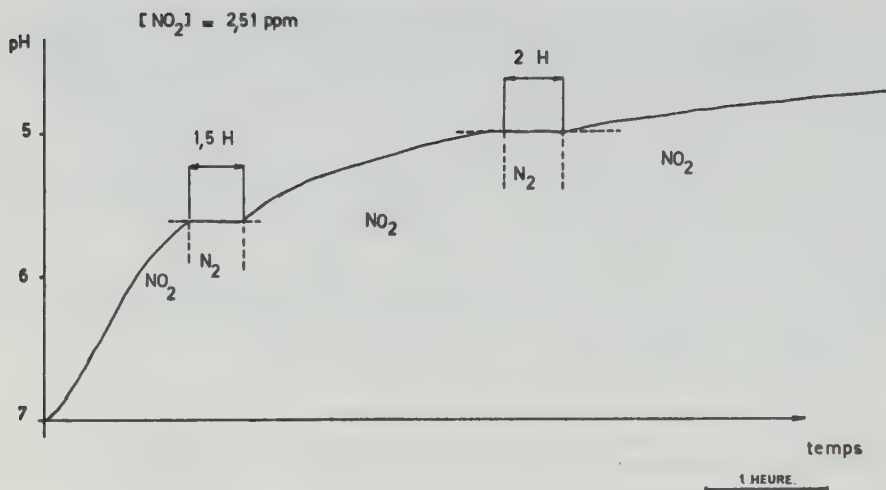


Fig. 23 Vérification de l'irréversibilité

4.6 Mesure du flux par rapport aux ions nitrites et nitrates

4.6.1 Conditions expérimentales

Pour la phase gazeuse, elles sont les mêmes que celles décrites sous 4.4.1. Quant à la phase aqueuse, des échantillons d'un volume de 2 ml sont prélevés au cours du temps pour l'analyse des nitrites. A la fin de l'expérience les ions nitrates sont dosés.

4.6.2 Calcul du flux

En raison des prélèvements successifs d'eau de la phase aqueuse il faut prendre en considération la variation de son volume. Nous présenterons les résultats sous la forme : mole $NO_2 = f(\text{temps})$, où le nombre de mole de NO_2 est calculée selon la formule

$$(\text{mole } NO_2)_n = \left\{ C_n \times (W - (n-1) \Delta v) \right\} + \Delta v \sum_{i=0}^{n-1} C_i$$

C est la concentration en nitrite mesurée en mole/l

W, le volume initial de la phase aqueuse (50 ml)

V, le volume du prélèvement (2 ml)

n, le numéro du prélèvement (n=1 au premier prélèvement)

Les résultats obtenus pour différentes concentrations en NO_2 dans la phase gazeuse sont donnés dans le tableau XVIII et la fig.24.

Tableau No XVIII - Mesure des ions nitrites

$[\text{NO}_2]$ ppm	temps min	mole NO_2^- $\times 10^7$	$[\text{NO}_2]$ ppm	temps min	mole NO_2^- $\times 10^7$
6,2	4,0	1,27	5,2	6	0,150
	80	1,97		12	0,198
	110	2,85		30	0,537
	140	3,19		38	0,733
2,0	30	0,135		185	3,33
	60	0,380			
	90	0,612			
	120	0,735			

La fig.24 montre que l'accumulation des ions nitrites provenant de l'hydrolyse du NO_2 est proportionnelle au temps. Le coefficient de corrélation obtenu pour les diverses courbes est de 0,99. Au temps zéro le milieu d'absorption ne contient pas de nitrite. Remarquons que l'équilibre acide nitreux/nitrites n'est pas à prendre en considération puisque nous dosons la somme des deux espèces.

La sensibilité de la méthode de dosage des nitrites ne nous permet pas d'étudier valablement les concentrations < 2 ppm $[\text{NO}_2]$

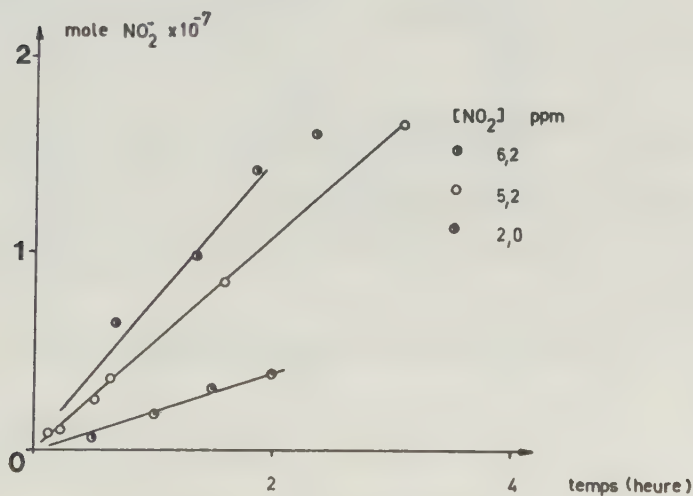


Fig. 24 Mesure des ions nitrites

Le tableau XIX donne pour les conditions expérimentales la concentration finale en nitrates dans le milieu et le rapport des concentrations finales nitrites/nitrates.

L'accumulation des protons et des ions nitrites pouvant être assimilés à un flux on peut admettre qu'il en est de même pour les ions nitrates. D'autre part on observe par rapport à la concentration finale un taux nitrites/nitrates très proche de l'unité.

Tableau No XIX - Mesures des ions nitrates (concentration finale)

$(\text{NO}_2^-)_6 + (\text{NO}_3^-)_6$ Mx10 ⁶	$\text{NO}_2^-)_6$ Mx10 ⁶	$(\text{NO}_3^-)_6$ Mx10 ⁶	$(\text{NO}_2^-)_6/(\text{NO}_3^-)_6$ Mx10 ⁶
5,15	2,61	2,54	1,03
8,96	4,44	4,52	0,98
10,7	5,29	5,40	0,98
13,3	6,69	6,61	1,01
24,2	11,8	12,4	0,95

Les résultats obtenus pour le calcul du flux sont donnés dans le tableau XX. Le flux ($F_{\text{NO}_2^-}$) est calculé en divisant la dérivée de la courbe : $\text{mole NO}_2^- = f'_{\text{NO}_2^-}(\text{temps})$ (voir fig.24) par la surface de déposition.

Tableau No XX - Calcul du flux $F_{\text{NO}_2^-}$

$[\text{NO}_2^-]$ ppm	pende $\text{mol/l NO}_2^- \cdot \text{heure}^{-1} \times 10$	$F_{\text{NO}_2^-}$ $\text{mole NO}_2^- \cdot \text{heure}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \times 10^9$
6,2	1,48	9,25
5,2	1,08	6,75
2,0	0,39	2,43

4.6.3 Calcul de la vitesse de déposition

Nous calculons la vitesse de déposition selon l'expression (4.4.4), en admettant que $F_{\text{NO}_2} = 2 F_{\text{NO}_2^-}$ ou $F_{\text{NO}_2} = F(\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-)$. Les

résultats sont donnés dans le tableau XXI.

Tableau No XXI - Calcul de la vitesse de déposition

$[\text{NO}_2^-]$ ppm	$F_{\text{NO}_2^-}$ $\text{mole} \cdot \text{heure}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \times 10^9$	F_{NO_2} $\text{mole} \cdot \text{heure}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \times 10^9$	V $\text{cm} \cdot \text{heure}^{-1}$
6,2	9,25	18,5	76
5,2	6,75	13,5	66
2,0	2,43	4,86	62

Les dosages au cours du temps des ions résultant de l'hydrolyse du dioxyde d'azote permettent de calculer le flux en dioxyde d'azote. La vitesse de déposition calculée à partir du flux est en accord avec celle mesurée par rapport aux protons.

4.7. Mesure du flux en NO_2 par rapport à la phase gazeuse

La mesure du flux en NO_2 par rapport à la phase liquide soutient le mécanisme de l'hydrolyse du dioxyde d'azote admis. Afin de corroborer cette hypothèse il est essentiel de la vérifier en se basant sur le flux en NO_2 par rapport à la phase gazeuse. Les espèces dosées en phase liquide représentent les produits de l'hydrolyse.

S'il y a concordance dans la mesure de la vitesse de déposition du NO_2 par les deux voies cela prouvera que les espèces dosées en phase liquide représentent la totalité des produits de l'hydrolyse du NO_2 .

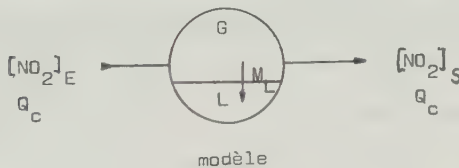
4.7.1 Description de l'expérience

Après avoir dégazé la phase aqueuse avec de l'azote on introduit le mélange ($\text{N}_2 + \text{NO}_2$) dans la cellule. On dose par chimiluminescence le dioxyde d'azote à l'entrée de la cellule $[\text{NO}_2]_E$ et à la sortie $[\text{NO}_2]_S$. Quand le débit de gaz Q est suffisant, le dosage est continu, dans le cas contraire on utilise un "sac en saran" de 3 litres pour le "stockage" intermédiaire de l'échantillon.

Comme nous l'avons déjà mentionné, $(\S 4.5) [\text{NO}_2]_S$ est constant du début à la fin des expériences.

4.7.2 Méthode de calcul

Le schéma expérimental est le suivant :



où Q est le débit de gaz à travers le modèle
et M_L , le débit molaire en dioxyde d'azote dans la phase liquide.

Le débit molaire en dioxyde d'azote à l'entrée M_E peut s'écrire

$$M_E = [\text{NO}_2]_E \cdot Q_c$$

de même à la sortie

$$M_S = [\text{NO}_2]_S \cdot Q_c$$

La loi de la conservation de la matière permet d'écrire

$$M_L = M_E - M_S$$

$$M_L = Q_c \{ [\text{NO}_2]_E - [\text{NO}_2]_S \}$$

de l'expression (4.4.4) on tire

$$V \frac{M_L}{[\text{NO}_2]_E S} \quad \text{car} \quad F = \frac{M_L}{S}$$

ou S est la surface de contact entre les phases

en remplaçant M_L par la valeur tirée de ci-dessus, on a

$$V = \frac{Q_c \{ [NO_2]_E - [NO_2]_S \}}{[NO_2]_E \cdot S} \quad \text{en prenant} \quad \eta = \frac{[NO_2]_E - [NO_2]_S}{[NO_2]_E}$$

on obtient

$$V = \frac{Q_c \cdot \eta}{S}$$

Finalement $V = Q_c \cdot \eta \cdot 3,75$ (4.7.2)

ou V est en $\text{cm}^3 \cdot \text{heure}^{-1}$ et Q_c en $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

Le calcul de la vitesse de déposition par la mesure du rendement est simple, mais malheureusement il est rapidement limité par l'erreur commise sur la mesure comme le montre le calcul d'erreur suivant :

$$\frac{\Delta \eta}{\eta} = (\Delta \eta) = \frac{|\Delta [NO_2]_E| + |\Delta [NO_2]_S|}{[NO_2]_E + [NO_2]_S} + \frac{\Delta [NO_2]_E}{[NO_2]_E}$$

pour $\Delta [NO_2]_E = \Delta [NO_2]_S = 1$ et $[NO_2]_E = 100$

Tableau XXI' variation de l'erreur sur le rendement d'absorption

$[NO_2]_E - [NO_2]_S$	$(\Delta \eta) \%$
50	5
10	21
5	41
1	200

On a une erreur relative qui croît inversement proportionnellement à la différence $[NO_2]_E - [NO_2]_S$ comme le montre le tableau XXI'.

4.7.3. Résultats.

Les mesures de rendement d'absorption puis le calcul de la vitesse de déposition sont résumés dans le tableau XXII.

Remarquons que comme le montre l'expression (4.7.2), lorsque le rendement est égal à 1, la vitesse de déposition n'a plus de sens car le système est en deçà de ses possibilités d'absorption.

Les valeurs de vitesse de déposition calculées rejoignent celles déterminées par la voie liquide (§ 4.4.4 et 4.6.3).

Nous avons vérifié que la vitesse de déposition ne dépend pas de la surface de contact entre la phase liquide et gazeuse. Pour cela nous avons utilisé une cellule agitée dont la surface était réduite de moitié.

Tableau No XXII - Mesure de la vitesse de déposition

$[\text{NO}_2]_E$ ppm	Q_{O_3} $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$	η	V $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$
6,3	400	0,05	75
3,7	200	0,08	60
2,0	280	0,08	84
1,3	200	0,08	60
3,0	200	0,08	60
4,6	200	0,09	68
7,0	180	0,12	81
* 7,2	180	0,06	81
* 4,0	200	0,05	75
* 1,3	200	0,05	75

* surface réduite de moitié

Pour clore ce chapitre nous allons résumer les différents points essentiels à dégager des mesures de la vitesse de déposition.

Discussion

Nous avons montré que d'une part la déposition du dioxyde d'azote dans le modèle de la cellule agitée est contrôlée par la diffusion dans un régime stationnaire. En effet l'accumulation dans la phase liquide des différents ions issus de l'hydrolyse est proportionnelle au temps et à la concentration du dioxyde d'azote dans la phase gazeuse. D'autre part le flux du dioxyde d'azote calculé à partir des diverses particules résultant d'une équation hypothétique d'hydrolyse ainsi que celui basé sur la mesure directe du dioxyde d'azote dans la phase gazeuse est toujours concordant.

En conséquence, la probabilité est élevée pour que l'équation suggérée soit celle qui régit la déposition du dioxyde d'azote.

Il est cependant impossible d'infirmar ou de confirmer par notre méthode la présence du dioxyde d'azote moléculaire dans la phase aqueuse. En effet, la concentration dans la phase aqueuse calculée par la loi de Henry (coefficient pour le NO_2 donné par Kramer (31)) est d'environ 10^{-8} M pour une concentration de 1 ppm dans la phase gazeuse. Nous sommes en dessous de la limite de sensibilité de la méthode de dosage. Dans le cas contraire nous ne pourrions de toute façon pas distinguer lors du dosage des nitrites le dioxyde d'azote moléculaire des nitrites.

Afin d'être en accord avec le mécanisme de l'absorption classique nous admettrons par la suite la présence du dioxyde d'azote moléculaire en précisant que sa concentration doit être très faible et constante dans le temps (régime pseudo-stationnaire).

4.8. Influence du pH sur la vitesse de déposition

4.8.1 Conditions expérimentales

Nous avons mesuré la vitesse₃ de déposition par rapport à la phase gazeuse, avec un débit Q_3 de $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ et une concentration $[\text{NO}_2]_E$ de 5 ppm. Après avoir ajusté le pH de la phase liquide avec NaOH ou HClO_4 , (la force ionique exerce un effet négligeable sur la vitesse de déposition) nous amenons le mélange gazeux dans la cellule. Après quelques minutes on mesure le rendement d'absorption en effectuant trois mesures successives.

4.8.2. Résultats

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau XXIII et la figure 25

Tableau No XXIII - Influence du pH sur la vitesse de déposition

pH	η	V $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$	pH	η	V $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$
1,0	0,06	45	10,0	0,12	90
1,2	0,07	52	10,6	0,13	98
2,0	0,08	60	11,0	0,13	98
4,2	0,08	60	12,0	0,14	105
6,4	0,10	75	12,9	0,18	135
9,0	0,11	82	13,0	0,18	135
9,2	0,11	82	14,0	0,20	150
1,2*	0,07	52	13,0*	0,55	412

* milieu 2-méthoxy-phénol 0,5 g/l

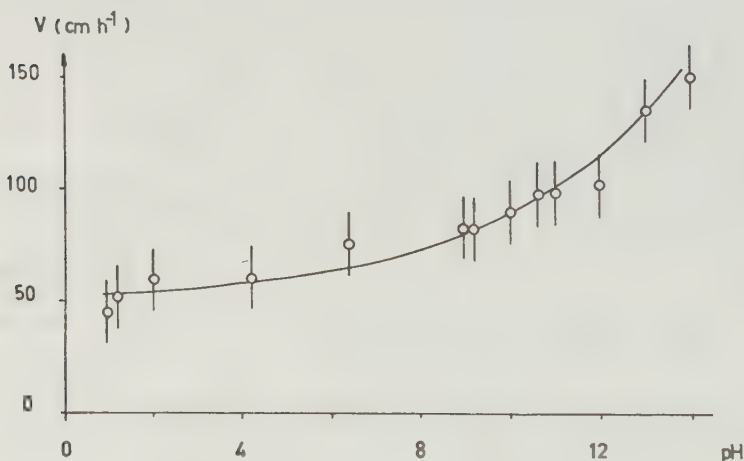


Fig. 25 Influence du pH sur la vitesse de déposition

4.8.3 Discussion

La vitesse de déposition est la somme de deux termes qui schématisent la résistance des deux côtés de l'interface. En agissant sur le pH on agit sur la résistance du côté liquide. Si l'augmentation du pH se traduit par l'apparition de formes ioniques du gaz dissout on voit apparaître un gradient qui complète celui de la forme moléculaire et on notera une diminution de la résistance. Pour le dioxyde d'azote les particules résultant de la déposition sont complètement dissociées à un $\text{pH} > 5$, l'augmentation de la vitesse de déposition en milieu alcalin que nous constatons sur la courbe (voir fig. 25) est causée par un autre phénomène. On peut supposer qu'elle provient de l'augmentation du gradient du dioxyde d'azote moléculaire (voir réaction 3.3.3.2), hypothèse confirmée par l'augmentation spectaculaire de la vitesse de déposition lorsqu'on ajoute du 2-methoxy-phenol. La réaction de ce dernier avec le dioxyde d'azote obéissant vraisemblablement à un mécanisme radicalaire (voir réaction 3.3.3.1).

La seconde déduction que nous pouvons tirer de la brusque diminution de la résistance globale est que la résistance du côté gaz de l'interface est faible vis-à-vis de celles du côté liquide.

En effet la variation de la vitesse de déposition provoquée par une modification de la composition de la phase liquide prouve que le terme de la résistance due à l'interface gazeux ne prédomine pas dans l'expression de la résistance globale (voir équation 3.8.).

Il est intéressant de comparer le comportement du dioxyde d'azote à celui de l'anhydride sulfureux. Spedding (23) a montré que la résistance du côté gaz pour le SO_2 est prépondérante pour un $\text{pH} > 4$, la résistance du côté liquide augmente rapidement pour un $\text{pH} < 4$. On peut attribuer cette différence avec le NO_2 au fait que celui-ci est beaucoup moins soluble ($H_{\text{NO}_2} = 1$ (31), $H_{\text{SO}_2} = 3,8 \cdot 10^{-2}$ (23)) et a une dépendance moins marquée pour l'ionisation en fonction du pH que le SO_2 .

4.9. Influence de la résistance de la phase gazeuse

L'augmentation du débit gazeux et par conséquent de la vitesse de passage du gaz à travers la cellule contribue à diminuer la résistance du côté gazeux de l'interface. Afin de permettre l'observation éventuelle de ce phénomène il faut rendre minimum la résistance dans le film liquide puisque c'est la somme des deux termes que nous mesurons. A cette fin l'utilisation d'un milieu liquide très alcalin rejoint nos désirs comme l'ont montré les essais précédents (voir § 4.8.)

4.9.1. Conditions expérimentales

Le flux du dioxyde d'azote sera mesuré en prenant référence à celui des nitrites, ceci pour différents débits de gaz ($N_2 + NO_2$). La phase aqueuse de 50 ml est une solution d'hydroxyde de sodium 0,1 M.

4.9.2 Résultats

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau XXIV. Ils permettent de constater que la résistance totale ne varie pas significativement en fonction de la vitesse de passage du dioxyde d'azote malgré la résistance relativement faible dans le film liquide (milieu NaOH 0,1 M). Il faut en déduire que la résistance du film gazeux est négligeable vis-à-vis de celle due au film liquide.

Nous ne pouvons pas dépasser un débit de 5 l/min, car au-delà de cette limite, la turbulence engendrée déforme complètement la surface liquide.

La mesure de la vitesse de déposition par l'intermédiaire de la mesure du rendement n'est plus possible car l'erreur commise sur ce dernier dépasse 100 % et les résultats n'ont plus de sens.

Tableau No XXIV Influence de la résistance dans la phase gazeuse

Q_c l.min ⁻¹	F_{NO_2} mole.cm ⁻² .heure ⁻¹ x 10 ³	$[NO_2]_E$ ppm	V cm.heure ⁻¹
0,2	22,5	9,4	122
1,0	2,71	0,94	148
2,0	2,46	0,94	134
1,9	18,2	6,1	153
3,0	15,2	6,2	126
5,1	13,8	5,7	124

4.10 Influence de la composition de la phase aqueuse

4.10.1 Introduction

Les derniers essais que nous avons entrepris se rapprochaient de l'objectif que nous nous étions fixé au début de ce travail soit : mesurer la vitesse de déposition du dioxyde d'azote à la surface d'un lac d'eau douce.

Avant de passer à ce milieu il nous a semblé intéressant de connaître l'influence des acides humiques, constituants naturels des lacs dont la structure d'acides polyphénoliques pourraient leur conférer un effet semblable au 2-methoxy-phénol. Pour simplifier le problème nous avons utilisé au préalable l'acide pyrocatecholdisulfonique (tiron) comme modèle des acides humiques.

4.10.2 Conditions expérimentales

Le gaz vecteur qui constitue la phase gazeuse provient d'un cylindre d'air comprimé purifié de la même façon que l'azote. La concentration en dioxyde d'azote, contrôlée au cours du temps est de 2 à 5 ppm.

Les ions nitrites sont dosés au cours du temps. Nous avons vérifié l'exactitude du dosage des nitrites en présence de tiron et d'acides humiques. Le volume de la phase aqueuse est comme auparavant de 50 ml.

Tiron

sel de sodium de l'acide pyrocatecholdisulfonique (Merck) - solution à 1 g/l. dans l'eau distillée.

Acides humiques

Ils sont contenus dans une eau prélevée dans la mare aux Evées située dans la forêt de Fontainebleau. Avant son emploi l'eau préconcentrée est diluée cinquante fois. La teneur en matière organique est de 30 mg/l. L'oxydabilité mesurée au permanganate de potassium est de 80 mg/l.

Eau du Lac Léman

Elle a été prélevée en surface le 27 juillet 1975 à mi-distance entre Corsier et Versoix. Nous l'avons utilisée pour nos expériences quelques heures après le prélèvement. Elle a été analysée selon les méthodes appliquées par la Commission Internationale pour la protection des eaux du lac Léman contre la pollution.

Tableau No XXV - Caractérisation de l'eau du lac Léman

désignation		27 juillet 1975 mg l ⁻¹	moyenne 1972 (60) mg l ⁻¹
nitrites	NO ₂ ⁻	0,35	1,03
nitrites	NO ₃ ⁻	0,035	0,016
orthophosphate	P	0,012	0,029
phosphore total	P ₊₊	0,018	0,050
calcium	Ca ⁺⁺	45	46
ammoniac	NH ₄ ⁺	0,063	0,037
chlorure	Cl ⁻	3,5	3,1
pH		8,2	8,05

4.10.3 Résultats et discussionTableau No XXVI - Influence de la composition de la phase aqueuse

milieu	Q _c	Flux NO ₂ ⁻	Vitesse de déposition		NO ₂	
	cm ³ . min ⁻¹	mole _g heure ⁻¹ . cm ⁻² x 10 ⁹	calculée		ppm	
			sur le flux cm. heure ⁻¹	sur le ren- dement ⁻¹ cm. heure ⁻¹		
eau distillée	400	6,75	---	66	---	5,2
eau distillée	200	---	0,09	---	68	4,6
tiron 1 g/l	250	5,78	0,07	64	66	4,6
eau de la mare aux Evées	200	4,52	0,10	62	75	3,7
eau du lac Léman	200	3,31	0,10	71	75	2,4

Il s'avère que les différents milieux n'ont pas d'influence significative sur la vitesse de déposition par rapport à l'eau distillée. Dans le cas du tiron et des acides humiques le milieu était légèrement acide, conditions qui pourrait défavoriser le caractère de donneur d'électrons de ces molécules.

Lors de l'expérience avec l'eau du lac Léman on ne constate aucune différence de pH, la capacité tampon de celle-ci est suffisante pour absorber les protons issus de l'hydrolyse du dioxyde d'azote. Les espèces biologiques contenues dans cette eau ne modifient pas le schéma de déposition du dioxyde d'azote établi par l'eau distillée.

5.Vérification de la validité de quelques données du modèle

5.1. Introduction

Les résultats obtenus lors de l'étude du comportement du dioxyde d'azote à l'interface air-eau par l'intermédiaire d'un modèle seront d'autant plus significatifs qu'ils seront vérifiés dans le milieu naturel.

La démarche qui consiste à prendre en considération un système naturel est fort complexe: pour nous il a été impossible d'en dominer simultanément toutes les variables et les résultats exposés ne devront être qu'indicatifs.

Nous examinerons deux problèmes relatifs au dioxyde d'azote dans l'atmosphère:

- 1) la réaction du dioxyde d'azote avec la vapeur d'eau
- 2) l'élimination du dioxyde d'azote par les précipitations

5.2.Description des moyens utilisés

Toutes les données utiles à la discussion de ces problèmes ont été collationnées par le Service de toxicologie industrielle d'analyse de l'air et de protection contre le bruit (S.T.A.P.) dans le cadre du contrôle de la pollution atmosphérique. A cette fin la concentration de plusieurs polluants a été mesurée en continu depuis 1973 à un carrefour voisin du laboratoire, Avenue St Clotilde 23 (voir figure 26), à Genève.



Figure 26.Emplacement du point de mesure
ech 1:100000

Le dioxyde d'azote est dosé par une méthode spectrophotométrique (appareil Imcometer, Bran et Lubbe), le dioxyde de soufre par coulométrie (appareil Beckman 906 A). Les valeurs semi-horaires obtenues sont transcrites sur cartes perforées afin de pouvoir les exploiter au moyen d'un ordinateur (CDC 3800, puis UNIVAC IIO). Les données météorologiques complètes relevées toutes les trois heures à l'aéroport de Genève-Cointrin nous ont été fournies par l'Institut Suisse de météorologie.

5.3. Réaction du dioxyde d'azote avec la vapeur d'eau atmosphérique

Il a été montré (voir partie pratique §4.3.) que la réaction du dioxyde d'azote avec l'eau en phase gazeuse avait une vitesse de réaction trop faible pour être mise en évidence dans un modèle dynamique. Dans le milieu naturel il existe une controverse au sujet de l'importance de cette réaction. Certains auteurs pensent qu'elle est la principale réaction d'élimination du dioxyde d'azote dans l'atmosphère (3), alors que d'autres n'en sont pas convaincus (4). Nous avons tenté de mettre en évidence le phénomène en partant de l'hypothèse suivante: si la réaction a une portée quantitative non négligeable on devrait obtenir une corrélation entre la concentration atmosphérique du dioxyde d'azote et celle de l'eau: la teneur en dioxyde d'azote devrait diminuer avec l'augmentation de celle en eau.

Le nombre de facteurs non contrôlés (vitesse locale du vent, ensoleillement, émissions particulières du trafic, inversion de température) est tel que l'analyse multivariante est beaucoup trop compliquée. Dès lors, on se limitera à essayer de comparer des valeurs ne différant entre elles que par un paramètre. Afin d'arriver à ce résultat nous avons fixé les conditions suivantes:

- 1) l'heure des mesures, 0100, a été choisie pendant la période nocturne. L'émission du dioxyde d'azote provoquée par la circulation routière est un phénomène cyclique. A heure fixe on retrouve généralement les mêmes émissions. De nuit, la concentration atmosphérique du dioxyde d'azote n'est pas affectée par les réactions photochimiques.
- 2) absence de pluie le jour considéré, condition évidente, puisque c'est la réaction du dioxyde d'azote avec la vapeur d'eau qui nous intéresse.
- 3) la vitesse du vent doit être comprise entre 0 et 5 noeuds de manière à se placer dans des conditions de diffusion convective identique et minimale

Le tri des données relatives à la période couverte par nos mesures, soit de 1973 à 1976, a permis de sélectionner 261 mesures. Le calcul de la concentration absolue en eau de l'atmosphère a été effectué à partir des relevés du Centre météorologique de Cointrin.

Les couples de valeurs (NO_2) , (H_2O) sont représentés dans la figure 27.

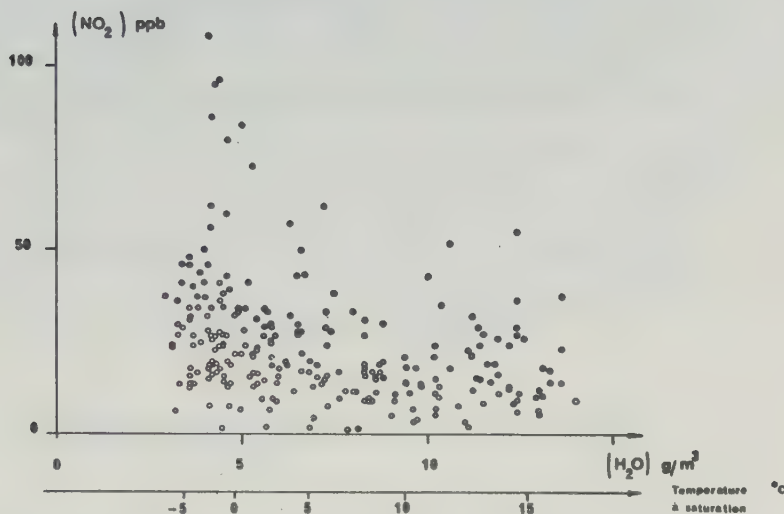


Fig.27 Influence de la teneur en eau sur la concentration en NO_2 de l'atmosphère pour les conditions suivantes: 0100 heures, vent de 0 à 5 noeuds, sans pluie

La distribution des valeurs de concentration en dioxyde d'azote est approximativement du type log-normal, comme le montre la figure 28, cette constatation rejoint l'exigence fondamentale nécessaire à l'application de tests statistiques.

Il apparaît qu'il n'y a pas de relation évidente entre la concentration en dioxyde d'azote et celle de la teneur en eau de l'atmosphère. Pour obtenir une représentation graphique plus claire nous avons calculé la concentration moyenne en dioxyde d'azote pour les valeurs groupées par classe de concentration en eau de $0,5 \text{ g/m}^3$, (figure 29)

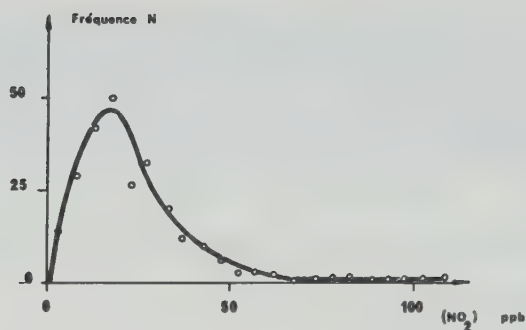


Fig. 28 Distribution des mesures de la concentration en NO_2

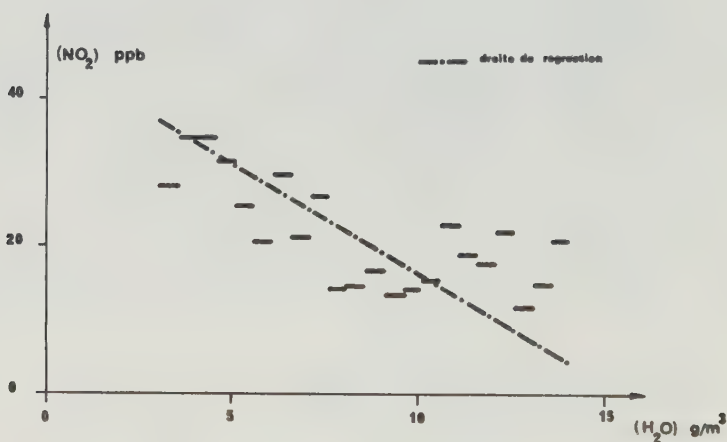


Fig. 29 Influence de la teneur en eau sur la concentration moyenne du NO_2
(mêmes conditions que dans la fig. 27)

La droite de régression calculée a un coefficient de corrélation de -0,7, cette valeur est significative pour un degré de liberté de 20. A l'évidence la relation n'est pas linéaire car les couples de valeurs (NO_2), (H_2O) ne sont pas répartis aléatoirement autour de la droite de régression. Pour des concentrations élevées d'eau une certaine indépendance des teneurs en oxyde d'azote se manifeste.

L'effet de la température qui augmente la vitesse d'hydrolyse du dioxyde d'azote indépendamment de la teneur en eau va dans le même sens. En effet, la température apparaît implicitement dans la figure 27 comme le montre l'échelle de température ajustée à celle de la teneur en eau pour la concentration à saturation. Les couples de valeurs sont donc groupés approximativement par valeur de température croissante, parce que l'humidité relative est comprise généralement entre 80 et 100 %. Ce fait n'infirmes pas nos premières constatations mais en diminue la portée parce que l'effet est cumulé.

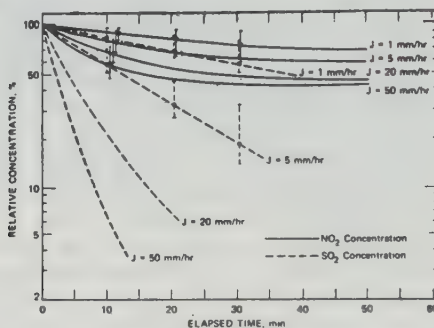
En conclusion disons que l'analyse de nos données montre que l'influence de la teneur en eau atmosphérique sur la concentration en dioxyde d'azote va dans le sens attendu mais ne permet pas d'en donner une expression mathématique. En outre, d'autres phénomènes négligés dans nos hypothèses interviennent sur la concentration en dioxyde d'azote, comme la dépendance de la diffusion selon la température, comme l'oxydation du monoxyde d'azote par l'ozone (64) etc., et diminuent la précision que l'on pourrait avoir sur la relation étudiée initialement.

5.4. Influence de la pluie sur la concentration en dioxyde d'azote dans l'atmosphère

Le lessivage de l'atmosphère par la pluie, en particulier l'absorption du dioxyde d'azote par celle-ci, est en relation directe avec la réaction étudiée dans notre modèle. Cependant la vitesse de déposition que nous avons mesurée ne peut être introduite parce que l'équation de diffusion utilisée n'est pas applicable à une surface sphérique. On pourra vérifier l'aspect quantitatif du phénomène relativement à d'autres polluants.

Les résultats obtenus par l'intermédiaire de notre modèle montrent l'existence de la réaction hétérogène entre le dioxyde d'azote gazeux et l'eau en phase liquide. Par conséquent la réaction doit également exister avec l'eau quand elle est en phase liquide dispersée.

Le phénomène de lessivage par la pluie a été étudié expérimentalement par Beilke (10). Les résultats de celui-ci sont reportés à la figure 30. Il observe une diminution de la concentration du dioxyde d'azote et de l'anhydride sulfureux dans une chambre de I_m dans laquelle on produit une pluie artificielle.



Decrease of NO₂ and SO₂ concentrations due to washout. Initial NO₂ concentration, 60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; SO₂ concentration, 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; $T = 0.85$ mm. The rain intensity is indicated for each curve.

Fig. 30 (d'après Beilke (10))

En ce qui concerne le milieu naturel on ne dispose pas de travaux systématiques. Georgii (63) a comparé les concentrations en dioxyde d'azote avant et après les périodes de pluie et conclut que le lessivage de l'air par la pluie a une efficacité de 76 %. La méthode est discutable parce qu'en général les conditions météorologiques qui régissent la diffusion des composés de l'atmosphère changent beaucoup après une période de pluie.

Nous avons essayé dans une première approche de comparer les valeurs simultanées de la concentration en dioxyde d'azote mesurée à l'Avenue St Clotilde (voir figure 26) avec les relevés pluviographiques de l'aéroport de Genève-Cointrin. L'expérience nous a montré que la coïncidence des averses aux deux emplacements est réalisée dans le 95 % des cas.

Cet essai s'est soldé par un échec : on ne note aucune diminution significative de la concentration en dioxyde d'azote pendant les périodes de pluie. Le phénomène est certainement provoqué par la variation au cours du temps des émissions du dioxyde d'azote.

Pour pallier cet inconvénient nous avons été obligés, comme dans le cas précédent (§ 5.3.), de procéder à un tri afin que la différence observée entre les deux populations de valeurs ne puisse être attribuée qu'à une variable.

En admettant que l'émission du dioxyde d'azote suit un profil nyctéméral on ne peut comparer que les valeurs simultanées dans le temps. Pour ne pas perdre trop d'information la comparaison est effectuée sur le profil journalier par période de trois heures correspondant aux relevés météorologiques. De plus les mesures ne sont prises en considération que si la vitesse du vent est comprise entre 0 et 5 noeuds; les conditions de diffusion convective sont alors reproductible. Enfin, toujours pour la même raison, seules les mesures pour lesquelles la couverture nuageuse est égale ou supérieure à 7 sont retenues. Les valeurs de la période 1974 à 1975 ainsi sélectionnées sont encore triées selon le critère "pluie" ou "absence de pluie" tiré de la rubrique "type de temps" des feuilles de codification météorologique. Les valeurs moyennes sont calculées sur des période de trois heures. La figure 3I donne le profil journalier moyen des teneurs en dioxyde d'azote pour les années 1974 et 1975.

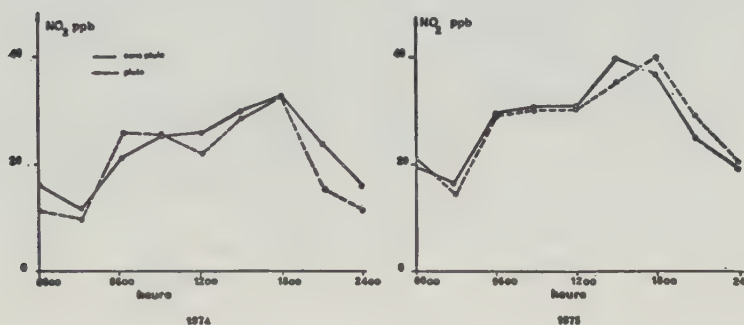


Fig. 3I Influence de la pluie sur la concentration moyenne du dioxyde d'azote au cours du temps pour les conditions météorologiques : vent 0-5 noeuds, couverture nuageuse > 7/8

On remarque que la teneur en dioxyde d'azote par temps de pluie est parfois supérieure à celle correspondant à une absence de pluie. Le problème est de savoir si les profils par temps de pluie et par temps sans pluie sont significativement différents. La distribution de l'ensemble des valeurs est du type log-normal. Parmi l'éventail des tests statistique appli-

cables à une population non normale, celui de Wilcoxon est le plus puissant par rapport aux calculs à effectuer. Nous aboutissons à l'interprétation suivante : on ne peut pas établir statistiquement une différence au moyen de l'échantillon utilisé. Ceci ne signifie pas que la différence entre les deux cas n'existe pas.

Plusieurs raisons peuvent être à l'origine de cette conséquence. Les plus importantes se rapportent aux caractères quantitatifs du critère pluie qui sont négligés : l'importance et la durée des chutes de pluie, la surface des gouttes de pluie augmentent l'efficacité du lessivage. De plus, nous supposons que la variation quotidienne de l'émission du dioxyde d'azote est trop grande par rapport à l'effet de la pluie.

La figure 32 donne, selon les mêmes critères de sélection, le profil journalier du dioxyde de soufre pour les années 1974 et 1975.

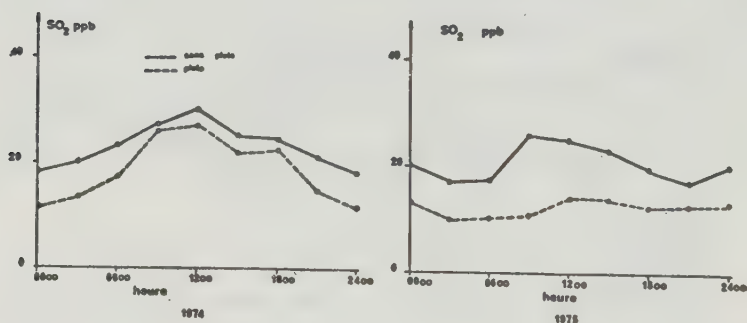


Fig. 32 Influence de la pluie sur la concentration moyenne du dioxyde de soufre au cours du temps pour les conditions météorologiques: vent 0-5 noeuds, couverture nuageuse $> 7/8$

La différence est statistiquement significative. Ce résultat concorde avec l'hypothèse selon laquelle l'élimination du dioxyde de soufre est plus importante que celle du dioxyde d'azote parce que la vitesse de déposition du premier est plus grande que celle du second (voir tableau XXVIII).

Précisons à l'encontre de cette affirmation que la variation de l'émission du dioxyde de soufre est moins grande que celle du dioxyde d'azote comme le montrent les profils de la figure 3I.

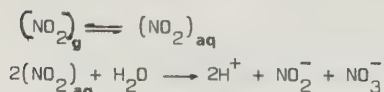
En résumé si le lessivage de l'atmosphère par la pluie pour des conditions de vents faibles a une efficacité certaine pour le dioxyde de soufre, ce n'est pas le cas pour le dioxyde d'azote à propos duquel le phénomène n'est pas vérifié statistiquement.

CONCLUSION

Au cours de cette étude nous avons pu mettre en évidence le comportement du dioxyde d'azote à des concentrations traces au moyen du modèle de la cellule agitée. Celui-ci schématise le système où se déroule la réaction de déposition entre la phase liquide et gazeuse.

La déposition du dioxyde d'azote est décrite dans notre modèle par l'équation de diffusion en régime stationnaire caractérisée par la vitesse de déposition. Nous avons mesuré le flux des différentes particules résultant de l'hydrolyse subséquente au passage du dioxyde d'azote dans l'eau puis calculé la vitesse de déposition en nous basant sur la mesure du flux.

Le rapport des concentrations des différentes particules produites par l'hydrolyse du dioxyde d'azote confirme le mécanisme



L'existence du dioxyde d'azote dissous n'a pu être démontrée directement, mais l'augmentation considérable de la déposition par l'intermédiaire d'espèces chimiques capables de réagir avec celui-ci, comme le 2-méthoxy-phénol ou les ions hydroxydes, semble prouver sa présence dans la phase liquide dont l'effet principal est de contrôler la déposition du dioxyde d'azote, constatation qui est confirmée par les travaux de Andrew (33). D'autre part on rejoint l'hypothèse de Treinin (36) qui a montré que la réaction d'hydrolyse est contrôlée cinétiquement par la réaction du dioxyde d'azote moléculaire dissous, cinétique qui n'est pas affectée dans un domaine de pH compris entre 5 et 11.

Par conséquent, c'est la résistance du côté de l'interface liquide, selon le modèle de Withman, qui limite la déposition du dioxyde d'azote. Ce fait est confirmé par la constance de la résistance globale lorsqu'on diminue la résistance du film gazeux en augmentant la vitesse du gaz dans le modèle.

Nos résultats sont en accord avec la formulation de Danckwerts dans laquelle le terme de la résistance totale est égale à celui de la résistance du côté liquide pour le gaz faiblement soluble (constante de Henry élevée).

La limite de sensibilité de la méthode de dosage en phase aqueuse ne nous a pas permis d'expérimenter notre modèle aux concentrations en dioxyde d'azote que nous aurions souhaité ($[\text{NO}_2] < 0,5 \text{ ppm}$). Nous avons donc, avec toutes les réserves que cela comporte, extrapolé pour le domaine des concentrations naturelles et admis la validité de la vitesse de déposition mesurée.

Il est intéressant de comparer la vitesse de déposition mesurée pour le dioxyde d'azote avec celle d'autres composants de l'atmosphère. (tableau XXVIII)

Tableau No XXVIII - Vitesse de déposition

<u>gaz</u>	<u>principale résistance</u>	<u>$\frac{V}{\text{cm.h}}$</u>	<u>références</u>
H_2O	gaz	3000	(35)
SO_2	gaz ($\text{pH} > 7$)	1000-5000	(61)
	liquide ($\text{pH}=2$)	27	(61)
O_2	liquide	4-36	(62)
CO_2	liquide	2-10	(21)
NO_2	liquide	env.70	(nos résultats)

La valeur de la vitesse de déposition utilisée par Robinson (3) de 3000 cm.h^{-1} dans le but d'établir le cycle des oxydes d'azote de l'atmosphère est beaucoup plus élevée que celle mesurée dans notre modèle. Avant d'ajuster le calcul du flux au dioxyde d'azote à la surface de la terre provoqué par le phénomène de déposition il faudrait avoir plus de renseignements sur les différents récepteurs (eau de mer, végé-

tation, etc) En effet le nombre de paramètres contrôlant la composition de la phase liquide de notre modèle était réduit au minimum. C'est pourquoi une confirmation de la valeur mesurée en laboratoire au moyen d'un modèle simplifié par l'intermédiaire d'une approche plus réaliste dans le terrain est nécessaire. Enfin il nous semble primordial de prendre en considération l'influence d'autres polluants comme le monoxyde d'azote, l'ozone et les hydrocarbures qui peuvent modifier le mécanisme de déposition du dioxyde d'azote.

Les essais de vérification de notre modèle relatifs au milieu naturel se sont révélés fructueux dans le sens où ils nous ont montré la difficulté de la démarche et la prudence à accorder à l'interprétation de l'analyse statistique.

La conclusion que nous obtenons en ce qui concerne le lessivage du dioxyde d'azote par la pluie lève l'incertitude sur les différences de la concentration en dioxyde d'azote observées lors d'examen similaires sans tenir compte de la variation des conditions météorologiques.

Des travaux ultérieurs devraient permettre de compléter les mesures des variables que nous avons négligées et d'affiner l'analyse statistique.

Références

- (1) Junge C. Quart. J. Royal Meteorol. Soc 98, 418, 711-29 (1972)
- (2) Leighton P. Photochemistry of air pollution
Physical Chemistry vol IX Academic Press (1961)
- (3) Robinson E. J. Air Pollut. Control Ass. 20(5), 303-306 (1970)
- (4) Junge C. Air Chemistry and Radioactivity
International Geophysics Series vol 4 Academic Press (1963)
- (5) Control techniques for nitrogen oxide emissions from stationary sources NAPCA No AP-67 (1970)
- (6) Spedding D. Air Pollution, Oxford Chemistry Series, Clarendon Press (1974)
- (7) Seldovich J. Acta Physicochim. URSS 21, 4, 577 (1946)
- (8) Air quality criteria for photochemical oxidants
NAPCA No AP-63 (1970)
- (9) England C. Diss. Abstract Int B 31, 11, 6585-6 (1971)
- (10) Beilke S. Tellus 20, 435-442 (1968)
- (11) Postma A. Precipitation scavenging, Proceeding June 2-4 (1970)
NTIS CONF-700601
- (12) Abdes F. Science, 173, 914-916 (1971)
- (13) Lewis W. Ind. Eng. Chem. 16, 1215-20 (1924)
- (14) Higbie J. Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 31, 365-69 (1935)
- (15) Kishinevski M. J. Appl. Chem. URSS 28, 881-86 (1955)
- (16) Dobbins W. J. San. Eng. Div. Proc. Am. Soc. Civil Engrs.
SA 3 53-78 (1964)
- (17) Danckwerts P. Gas-Liquid Reactions, Mc Graw-Hill (1970)
- (18) Garland J. Atmosph. Environm. 8, 75-79 (1974)
- (19) Shepherd J. ibid 8, 69-74 (1974)
- (20) Hutchinson G. Science 166, 514-15 (1969)
- (21) Hoover T. J. Geoph. Res. 74, 2, 456-63 (1969)
- (22) Terraglio F. J. Air Pollution Control Ass. 17, 6, 403-405 (1967)
- (23) Spedding D. Atmos. Environ. 6, 583-86 (1972)

- (24) Förster K. Z.angew.Chem. 21, 2161 (1908)
- (25) Abel E. M.Z.Elektrochem 36, 692 (1930)
- (26) Chambers F. Ind.Engng Chem 29, 1415 (1931)
- (27) Peter M. Amer.Inst.Chem Engng 1, 105 (1955)
- (28) Denbigh K. J. Chem.Soc. 790, (1947)
- (29) Wendel M. Amer.Inst.Chem. Engng 4,249 (1958)
- (30) Garberry J. Chem Engng Sci. 9, 189 (1959)
- (31) Kramer H. ibid 14, 115 (1961)
- (32) Dekker W. ibid 11, 61 (1959)
- (33) Andrew S. ibid 14, 105 (1961)
- (34) Detournay ibid 28, 11 (1973)
- (35) Treinin A. J.Mar.Res. 27,335 (1969)
- (36) Schooley A. J.Amer.Chem.Soc. 92,5821 (1970)
- (37) Ottolenghi M. J. Phys.Chem. 72, 593 (1968)
- (38) Anal.Chem.Review 43,6 (1971)-45,4 (1973)
- (39) Streuli C. Analytical Chemistry of nitrogen Compounds
Part I Wiley - interscience (1970)
- (40) Celardin F. Analytica Acta 68, 61-71 (1974)
- (41) Henrikson A. Analyst 90, 83-87 (1965)
- (42) Chow T. Anal. Chim.Acta 27, 441-446 (1962)
- (43) Morris A. ibid 29, 272-279 (1963)
- (44) Henrikson A. Analyst 95, 514-18 (1970)
- (45) Jacobs M. Chem. 30, (1), 426-428 (1958)
- (46) Nominé M. Pollut. atmosph. 55, 231-235 (1972)
- (47) Nasch T. Atmos.Envir. 4, 661-665 (1970)
- (48) Saltzmann B. Anal. Chem. 26, (2), (1954)
- (49) Griess P. Ber. 12, 426 (1879)
- (50) Huygen G. Atmos.Envir. 5, 587-589 (1971)
- (51) StratmannH. Air Water Poll.Int. J. 10,313 (1966)
- (52) Christie A. Analyst 95, 519-524 (1970)

- (53) Fontijn A. Anal.Chem. 42, 6, 575-79 (1970)
- (54) Clough P. Trans.Faraday Soc. 63, 915-25 (1966)
- (55) Sigsby J. Environm.Sciand Technol. 2, 1, 51-54 (1973)
- (56) Charlot G. Les méthodes de la chimie analytique (1966) p.623
- (57) Baker R. Int. J. Air Poll. 2, 142-158 (1969)
- (58) Nelson G. Les mélanges de gaz, Entreprise Moderne d'édition Paris (1971)
- (59) Levaggi D. Environm. Sci.and Technol. 6, 3, 250-52 (1972)
- (60) Rapport sur les études et recherches entreprises dans le bassin lémanique. Campagne 1972, Commission Internationale pour la protection des eaux du lac Léman contre la pollution.
- (61) Liss P. Nature 233, 1, 327-329 (1971)
- (62) Downing A. River Pollution 2, 224
ed. Kleim (Butterworths, London 1962)
- (63) Georgii H.W. Geofis. pura e appl. 47,157 (1960)
- (64) Cupelin F.,Imhoff C.,Landry J.-Cl. , communication
Mesures des immissions d'ozone en continu
Lufthygienische untersuchungen en der Schweiz
Zürich ETH (1976)

* * * * *

- (101) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (102) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (103) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (104) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (105) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (106) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (107) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (108) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (109) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (110) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (111) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (112) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (113) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (114) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (115) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (116) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (117) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (118) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (119) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (120) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (121) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (122) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (123) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (124) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (125) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (126) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (127) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (128) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (129) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (130) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (131) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (132) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (133) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (134) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (135) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (136) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (137) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (138) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (139) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (140) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (141) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (142) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (143) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (144) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (145) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (146) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (147) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (148) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (149) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)
- (150) *Tringa* L. *Tringa* L. (1759)

